

MAXIMILIA FRAZÃO DE SOUZA

EFEITO DA COMPOSIÇÃO DE VIDROS CHUMBO-BORATO NA FORMAÇÃO E
CRESCIMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE Pb

CURITIBA

2015

MAXIMILIA FRAZÃO DE SOUZA

EFEITO DA COMPOSIÇÃO DE VIDROS CHUMBO-BORATO NA FORMAÇÃO E
CRESCIMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE Pb

Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Mestre em Física, no
Programa de Pós-Graduação em Física, Setor de
Ciências Exatas, da Universidade Federal do
Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Guinther Kellermann

CURITIBA

2015

S729e

Souza, Maximilia Frazão de

Efeito da composição de vidros chumbo-borato na formação e crescimento de nanopartículas de Pb/ Maximilia Frazão de Souza. – Curitiba, 2015.

119 f. : il. color. ; 30 cm.

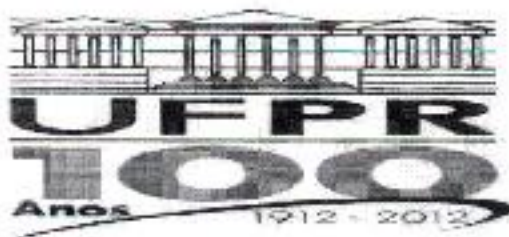
Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Física, 2015.

Orientador: Guinther Kellermann .

Bibliografia: p. 115-119.

1. Nanopartículas. 2. Vidros metálicos. 3. Chumbo. 4. Espalhamento a baixo ângulo. I. Universidade Federal do Paraná. II. Kellermann, Guinther. III. Título.

CDD: 620.5



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

PARECER

Os abaixo-assinados membros da banca examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado da aluna **MAXIMILIA FRAZÃO DE SOUZA**, consideram aprovada a redação final da dissertação, cujo título é: "*Efeito da Composição de Vidros Chumbo-borato na Formação e Crescimento de Nanopartículas de Pb*".

Curitiba, 29 de julho de 2015.


Banca Examinadora

Prof. Dr. Guinther Kellermann (UFPR)

Prof. Dr. Kleber Daum Machado (UFPR)

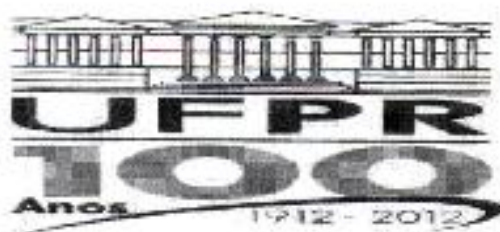
Prof. Dr. Fabio Furlan Ferreira (UFABC)

Assinatura









MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

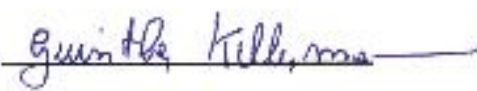


ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Efeito da Composição de Vidros Chumbo-borato na Formação e
Crescimento de Nanopartículas de Pb

ALUNA

MAXIMILIA FRAZÃO DE SOUZA

Em sessão pública iniciada às quatorze horas do dia 29 de julho de 2015, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu APROVAR a candidata com o conceito global A.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. Guinther Kellermann (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Kleber Daum Machado (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Fabio Furlan Ferreira (UFABC)		<u>A</u>

Dedico este trabalho aos meus Pais, Orn lio e Maria, a minha irmã Luciele, e em especial ao meu noivo Hermann.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por me amar desde o princípio e me proporcionar momentos de crescimento, aprendizado e de tamanha alegria.

Ao meu orientador Prof. Dr. Guinther Kellermann, pelos ensinamentos, paciência e oportunidade, muito obrigada.

Ao Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI) pelo espaço e estrutura disponibilizados.

Aos professores do Departamento de Física da UFPR, em especial ao Prof. Dr. Irineu Mazzaro pelo carinho e ensinamentos em todos esses anos, e aos Professores: Dr. Kleber Daum Machado, Dr. Cyro Ketzer Saul e Dr. Fábio Furlan Ferreira, pelas sugestões e conselhos no aprimoramento do conteúdo dessa dissertação. Ao Dr. Aldo Félix Craievich, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, pela contribuição na discussão dos resultados.

Ao Prof. Ivo Alexandre Hummelgen pela disponibilização do Laboratório de Síntese e Sistemática de Organometálicos.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pela oportunidade de realização dos experimentos de SAXS.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR e toda sua equipe, que sempre com muita dedicação nos atenderam.

Ao Laboratório de Análise de Materiais e Rochas (LAMIR) do Departamento de Geologia da UFPR, em especial a equipe técnica, onde contamos com o auxílio do Thiago Gomes da Silva.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

A minha família - Meus pais Ornélio e Maria pelo amor incondicional, amparo, apoio e auxílio; a minha irmã Luciele e cunhado Diego que sempre estiveram me acompanhando, de perto ou de longe, com tanta preocupação e carinho. Obrigada pela compreensão da minha ausência.

Aos meus amigos do Departamento de Física e para a vida toda Ana Pscheidt, Rafael Vieira, e Marilson Reque, pelo carinho, pelas conversas Físicas, pelas risadas e momentos de completa sinceridade.

Finalmente ao meu noivo, Hermann Degenhardt, em primeiro lugar pela amizade, pelo companheirismo (em todos os momentos), pela disposição em sempre me ajudar, por todo seu carinho e amor por mim.

“SENHOR, o meu coração não é arrogante, e os meus olhos não veem com soberba. Não há em meu ser a pretensão de explicar todos os mistérios. De fato, acalmei e aquietei os meus sentimentos. Como uma criança satisfeita está para a sua mãe, assim a minha alma está para todo o meu ser.”

Salmos 131:1-2

“Tal conhecimento é para mim demasiado maravilhoso, tão elevado que não posso compreender totalmente. Para onde poderia eu fugir do teu Espírito? Para onde poderia correr e escapar da tua presença?”

Salmos 139:6-7

Resumo

Estudou-se o efeito da composição da matriz na formação e crescimento de nanogotas de Pb durante tratamentos isotérmicos dos vidros $(x-2)\text{PbO}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3-2\text{SnO}_2-2\text{Pb}$. Vidros com diferentes concentrações de PbO ($x = 40, 45, 50, 55$ e 60 % em mol) foram produzidos utilizando como reagentes os óxidos PbO, B_2O_3 e SnO, onde o SnO foi adicionado para redução de parte do PbO. A mistura dos óxidos precursores dos vidros foi fundida em vácuo a 780°C durante uma hora. Após a fusão o material era resfriado rapidamente até a temperatura ambiente usando a técnica de *splat-cooling*. Como resultados obtiveram-se lâminas de vidro transparentes à luz visível supersaturadas com átomos de Pb e espessuras variando entre 60 e $110\ \mu\text{m}$. Amostras dos diferentes vidros foram estudadas pelas técnicas de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e calorimetria diferencial (DSC). Os estudos por análise térmica mostraram que a temperatura de transição vítrea T_g diminui com o aumento da concentração de PbO. Medidas de TEM nos diferentes vidros, tratados isotermicamente em temperaturas favoráveis à formação e ao crescimento de nanogotas de Pb em seu interior, mostraram que as nanopartículas formadas tinham forma esférica e apresentavam certa dispersão em tamanho. A análise das curvas de intensidade de SAXS, medida *in situ* durante os tratamentos térmicos, permitiu a determinação do raio médio, dispersão em tamanho, número de partículas e volume total ocupado pelas nanogotas como função do tempo de tratamento. Os resultados mostraram que um número substancial de nanopartículas pequenas, com raio menor do que o raio crítico, formam-se já durante o processo de preparação dos vidros. Durante os tratamentos isotérmicos foram observados três diferentes estágios sucessivos: i) um período inicial onde ocorre a dissolução de nanogotas com tamanho subcrítico, ii) um estágio de nucleação e crescimento das nanogotas, que se dá a partir da incorporação dos átomos de Pb inicialmente dissolvido no vidro, e iii) um estágio final onde as nanogotas de Pb formadas continuam crescendo mas a uma taxa progressivamente menor. Os resultados mostraram que durante o estágio de nucleação e crescimento o coeficiente de difusão do Pb nos vidros segue uma lei do tipo Arrhenius. Isso permitiu a determinação da energia de ativação envolvida no crescimento das nanogotas de Pb como função da composições dos diferentes vidros chumbo-borato estudados. Os resultados de SAXS permitiram ainda determinar as condições (composição, temperatura e tempo de tratamento térmico) que permitem minimizar a dispersão nos valores dos raios das nanopartículas nesses vidros.

Palavras-chave: nanopartículas, vidro chumbo-borato, SAXS.

Área do conhecimento: Matéria Condensada

Abstract

We studied the effect of matrix composition on the formation and growth of Pb nanodroplets embedded in $(x-2)\text{PbO}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3-2\text{SnO}_2-2\text{Pb}$ glasses during isothermal treatments at several temperatures. Glasses with different concentrations of PbO ($x = 40, 45, 50, 55$ and 60 in mol %) were produced using the melt-quenching method. The mixture of fine grained PbO, B_2O_3 and SnO powders was melted in vacuum at 780°C during 1 hour to improve homogeneity. SnO was used to partially reduce the PbO leading to the formation of Pb and SnO_2 homogeneously dispersed in the glasses. After melting the material was fast quenched down to room temperature using the splat-cooling technique. As a result thin glass platelets transparent to visible light and having thickness ranging between 60 and 110 micrometers were obtained. Samples of the different glasses were studied by small-angle x-ray scattering (SAXS), transmission electron microscopy (TEM) and differential scanning calorimetry (DSC). Studies by DSC showed that the glass transition temperature T_g decreases with increasing concentration of PbO. TEM images of glasses previously treated at temperatures favorable to the formation and growth of Pb nanodroplets showed that nanoparticles have nearly spherical shape and some dispersion in their size. The analysis of SAXS intensity curves, measured *in situ* at several periods during the thermal treatments, allowed us to determine the dependence on time of the average radius, size dispersion, number density and total volume occupied by the nanodroplets. The results showed that a substantial number of small nanoparticles are already formed during the production of the glass platelets. Three different successive stages were observed during the growth of Pb droplets: i) an initial period in which occurs the dissolution of nanodroplets with subcritical size, ii) a classical nucleating and growth stage, in which droplets grow at the expense of the Pb atoms initially dissolved in the glass, and iii) a final stage where the formed Pb droplets continue to grow at a progressively smaller rate. The results showed that during the stage of nucleation and growth the diffusion of Pb atoms in glasses follows an Arrhenius-type law. This behavior allowed us to determine the activation energy of growth of Pb nanodroplets for the here studied compositions of lead-borate glasses. The results of SAXS also allowed us to determine the conditions (composition, temperature and time of thermal treatment) that minimize the dispersion in size of Pb nanoparticles.

Keywords: nanodroplets, lead-borate glass, SAXS.

Knowledge area: Condensed matter.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1 Diagrama de fase no equilíbrio para a composição $PbO-B_2O_3$, obtida por Geller & Bunting 3*
- Figura 2.1 Representação bidimensional: (A) da rede do vidro do mesmo composto demonstrado em B, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade; (B) arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição Al_2O_3 6*
- Figura 2.2 Comportamento do volume específico em função da temperatura, em uma fase líquida sofrendo um resfriamento 7*
- Figura 2.3 Esquema ilustrando a evolução de um estado A em equilíbrio metaestável para um estado instável e finalmente alcançando um estado de equilíbrio B 8*
- Figura 2.4 (a) Energia livre para temperatura T_1 , em um sistema que apresenta intervalo de imiscibilidade; (b) Diagrama de fases na condição de equilíbrio: a região III é estável e corresponde à solução sólida monofásica externa a curva de coexistência; a região I corresponde à região da spinodal química; e II é a região de nucleação e crescimento, que fica entre a curva de coexistência e a spinodal 10*
- Figura 2.5 Perfil de evolução no tempo da concentração nos estágios: Região I, onde estamos no mecanismo de decomposição spinodal; e Região II, nucleação e crescimento. C_0 é a concentração inicial do soluto na matriz, C'_s é a concentração de soluto na nova fase e C'_c é a concentrações do soluto no final do processo de separação na matriz..... 11*
- Figura 2.6 Demonstração das funções que descrevem a taxa de nucleação e crescimento em função da temperatura. Onde T_f é a temperatura de fusão do material, por exemplo, nessa temperatura poderíamos ter um líquido em equilíbrio que irá formar o vidro se sofrer um resfriamento. Temos então que: $T_2 > T_3 > T_4$ 12*
- Figura 2.7 Representação esquemática da viação da energia livre ΔG em função do raio do núcleo R (linha contínua), onde temos as duas contribuições: variação da energia livre por unidade de volume $\Delta\mu_v$ e variação da energia livre por unidade de área $\Delta\mu_s$ (linhas seccionadas)..... 15*
- Figura 2.8 Na figura é mostrado de forma esquemática o processo de formação de partículas em uma solução ou matriz supersaturada. Vemos inicialmente o processo de formação de núcleos, os átomos do material dopante começam a se agregar,*

na sequência agregados formados com um dado tamanho crítico R_c se dissolve e as maiores crescem. À medida que o tempo em que o sistema é submetido às mesmas condições, como temperatura, aumenta é observado que partícula com raio menor que um dado raio crítico R^* se dissolve e o material é agregado nas maiores. Esse efeito é consequência da força motriz do processo de coarsening que promove a redução na área de interface entre os agregados e a matriz e, como consequência, a redução da energia total de interface 18

Figura 2.9 Representação esquemática da evolução do perfil de concentração no mecanismo de coarsening. Partículas com raio maior que o raio crítico R_c crescem a custa da dissolução das partículas com raio menor que o raio crítico; C_a sendo a concentração de equilíbrio, C^* próximo ao equilíbrio e C'_a dentro do precipitado 18

Figura 3.1 (A) Espalhamento de raios X por um átomo localizado na posição definida pelo vetor \vec{r}_j . (B) Construção geométrica mostrando que $|\vec{q}| = (4\pi/\lambda) \sin \theta$ 23

Figura 3.2 Perfil da intensidade espalhada em pequenos ângulos para um sistema concentrado, representada pela linha preta. Na linha azul vemos o perfil do fator de estrutura $\langle F^2(q) \rangle$, sendo que ele o que descreve a intensidade espalhada para um sistema diluído onde não há interferência entre intensidades espalhadas por cada partícula. Na linha vermelha vemos o perfil da função de interferência $S(q)$ 37

Figura 3.3 Esquema representando o modelo adotado para descrever a intensidade espalhada, do sistema vidro+nanopartículas, descrito por uma aproximação localmente monodispersa. Em diferentes regiões do vidro se tem arranjos como uma dada distância, onde localmente não se observa dispersão em tamanho. Esse arranjo causa uma diminuição na intensidade para pequenos valores de q , que será descrita pelo fator de estrutura $S(R_{HS}, q)$ 39

Figura 3.4 Curvas do fator de espalhamento atômico, em energias longe das bordas de absorção, para átomos com número atômico Z entre 1 e 92. Vemos que para $\sin\theta/\lambda \rightarrow 0$ f_0 é igual ao número atômico Z do átomo. A medida em a razão $\sin\theta/\lambda$ aumenta f_0 diminui. 42

Figura 3.5 Partes reais e imaginárias do espalhamento anômalo de raios X, temos que f' é um número negativo, mostrando que esse fator

<i>de correção descreve a diminuição da capacidade do átomo de espalhar próximo a borda de absorção. O Fator f'' está relacionado à absorção e fluorescência de raios X.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 3.6 Principais sinais emitidos como resultado da interação entre o feixe de elétrons e a amostra. Onde os sinais transmitidos irão formar a imagem resultante de TEM</i>	<i>50</i>
<i>Figura 3.7 3.a- Esquema de funcionamento de um microscópio eletrônico de transmissão, com os componentes mais importantes; 3.b – Haste de metal para suporte das amostras, com um esquema mostrando a fixação da grade que contém a amostra a ser analisada por TEM</i>	<i>51</i>
<i>Figura 3.8 Curva de aquecimento: (i) quando não ocorre nenhum processo exo ou endotérmico; (ii) quando ocorre processo exotérmico para sistema térmico diferencial; (iii) quando ocorre processo endotérmico para sistema térmico diferencial.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 3.9 Esquema do arranjo experimental para a técnica de DSC com fluxo de calor.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 3.10 Perfil de DSC, onde a partir da mesma é determinada a temperatura de transição vítrea T_g</i>	<i>55</i>
<i>Figura 4.1 Perfil de SAXS I versus q, para o vidro chumbo-borato com composição $53\text{PbO}-45\text{B}_2\text{O}_3$ tratado isotermicamente a 397°C durante aproximadamente uma hora</i>	<i>57</i>
<i>Figura 4.2 Esquema mostrando as várias etapas do processo de obtenção das amostras de vidro</i>	<i>58</i>
<i>Figura 5.1 Imagens de TEM do vidro $52\text{PbO}-45\text{B}_2\text{O}_3$ tratado isotermicamente a 400°C utilizando um microscópio operando a 300 kV. Imagens na configuração de campo escuro: (a) e (b). (c) Imagem de HRTEM da amostra, onde vemos nanoestruturas com forma esférica</i>	<i>62</i>
<i>Figura 5.2 a) Microscópio Eletrônico de Transmissão- JEOL JEM 1200EX-II, instalado no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR; b) Esquema representando a preparação da amostra para estudo de TEM</i>	<i>63</i>
<i>Figura 5.3 Imagens de TEM do vidro $x\text{PbO}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ contendo nanopartículas de Pb utilizando um microscópio JEOL JEM 1200EX-II operando a 120 kV. As imagens são das amostras: (a) vidro com concentração de 55PbO tratado a 426°C; (b e c) vidro com concentração de 60PbO tratado a 425°C</i>	<i>64</i>
<i>Figura 5.4 Curvas de DSC para o vidro $(x-2)\text{PbO}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3-2\text{SnO}_2-2\text{Pb}$</i>	<i>65</i>

<i>Figura 5.5 Variação da temperatura de transição vítrea T_g com a variação da concentração de PbO no vidro PbO-B₂O₃</i>	<i>66</i>
<i>Figura 5.6 Medidas de DSC para todas as composições pré-tratadas a 460°C, em vermelho temos a primeira rampa de aquecimento e em azul a segunda medida após resfriamento lendo até 250°C</i>	<i>67</i>
<i>Figura 5.7 Resultados obtidos para T_g nos casos em que o vidro não sofreu nem um tratamento após serem fabricados e o que já sofreu tratamento térmico antes da medida de DSC</i>	<i>68</i>
<i>Figura 5.8 Curvas de DSC para amostra pré-tratada, após a primeira subida até 500 °C a amostra é submetida a diferentes taxas de resfriamento, após cada resfriamento uma nova medida de DSC é realizada aquecendo a amostra novamente até 500 °C</i>	<i>69</i>
<i>Figura 5.9 Parte imaginária (linha vermelha) e parte real (linha preta) do termo de correção do fator de espalhamento atômico do Pb medido no compósito vidro-nanopartículas de Pb para a mesma resolução em energia utilizada nas medidas de ASAXS</i>	<i>72</i>
<i>Figura 5.10 Intensidade de SAXS do compósito vidro chumbo-borato-nanopartículas para diferentes energias de fótons de raios X próximas da borda de absorção do Pb.....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 5.11 (Símbolos) Intensidade de SAXS integrada como função da energia, para curvas de SAXS medidas e (curva contínua) intensidade calculada, determinada a partir das densidades eletrônicas assumindo que as NPs são de Pb e que a matriz possui a composição nominal (moléculas na mesma proporção em que os reagentes foram adicionados). As curvas estão normalizadas por um fator de escala para melhor comparação.....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 5.12 Esquema mostrando a captação dos raios X espalhados pela amostra a baixo ângulo. Onde o feixe incide perpendicularmente na amostra, que se encontra em um forno a temperaturas selecionadas para tratamento. Da imagem espalhada obtida do detector CCD, temos o perfil da intensidade de SAXS I versus módulo do vetor de espalhamento q</i>	<i>75</i>
<i>Figura 5.13 Melhor ajuste (linha contínua azul) a curva experimental (símbolos), utilizando um sistema que se tem nanogotas de Pb diluídas na matriz vítrea como modelo para descrever I versus q</i>	<i>77</i>
<i>Figura 5.14 Melhor ajuste usando: o modelo LMA (linha contínua vermelha), e o modelo de nanopartículas de Pb diluídas na matriz (linha contínua verde) para descrever I versus q.</i>	<i>80</i>

<i>Figura 5.15 Esquema mostrando todo o processo realizado no estudo do vidro fabricado com composição 50PbO-50B₂O₃-2SnO , inicialmente temos a junção dos elementos que irão formar o vidro e após a fusão os materiais são submetidos um resfriamento rápido. Tendo como resultado as lâminas de vidro, que então são submetidas a tratamento isotérmico em diferentes temperaturas, ao mesmo tempo eram coletados os dados de SAXS</i>	<i>82</i>
<i>Figura 5.16 (a) Curvas de SAXS in situ de dois períodos (inicial e final) do tratamento isotérmico a 425 °C para a amostra com concentração de 50PbO. O ruído alto é devido a pequena contribuição das nanopartículas no espalhamento; (b) Melhor ajuste teórico obtido para as curvas de SAXS experimental mostradas em (a)</i>	<i>83</i>
<i>Figura 5.17 Variação do raio médio das nanogotas de Pb no vidro submetido as temperaturas de a 465 °C e 473°C, obtido das curvas de SAXS coletadas in situ durante todo o período de tratamento térmico</i>	<i>84</i>
<i>Figura 5.18 Variação da dispersão em tamanho das nanogotas de Pb durante o tratamento, com valores de $\sigma/\langle R \rangle$ aproximadamente iguais no final do tratamento térmico para as diferentes temperaturas. O valor de dispersão para a menor temperatura em que a lâmina de vidro foi submetida, 465°C, $\sigma/\langle R \rangle = 0,67 \pm 0,01$ e as tratadas a 473°C $\sigma/\langle R \rangle = 0,68 \pm 0,01$</i>	<i>84</i>
<i>Figura 5.19 Variação da densidade numérica das nanogotas durante o tratamento térmico, vemos que o maior número delas é obtido para a menor temperatura de tratamento que o vidro foi submetido. A queda inicial nos indica a presença de pequenos núcleos já presentes no vidro, com tamanho tal que não consegue vencer a barreira de energia para permanecer crescendo, então acabam se dissolvendo rapidamente nos primeiros minutos de tratamento</i>	<i>85</i>
<i>Figura 5.20 Variação do volume total ocupado pelas nanogotas no vidro fabricado com concentração de 50PbO, durante o período em que a matriz vítria foi tratada a 465 e 473 °C</i>	<i>86</i>
<i>Figura 5.21 Intensidade de SAXS das nanogotas esféricas de Pb, utilizando o programa FIT2D, correspondente a amostra tratada a 443°C medida por um detector 2D com uma distância de 2,5 metros da amostra.....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 5.22 Curvas de intensidade de SAXS in situ a 443°C, para o vidro com composição 55PbO-45B₂O₃-2SnO (% em moles).....</i>	<i>88</i>

<i>Figura 5.23 Intensidade de SAXS experimental (símbolos) e melhor ajuste (linha contínua vermelha). A partir do ajuste as curvas experimentais obtêm-se a função distribuição de raios $N(R)$ que nos possibilita obter os parâmetros que descrevem o sistema</i>	<i>89</i>
<i>Figura 5.24 Na linha pontilhada, em preto, temos a curva de SAXS experimental obtida para a lâmina de vidro tratada a 433 °C e em vermelho, linha contínua, temos o melhor ajuste teórico obtido para as curvas de SAXS</i>	<i>89</i>
<i>Figura 5.25 Evolução do raio médio, $\langle R \rangle$, em todo o período de tratamento isotérmico no vidro 55PbO - 45B₂O₃ - 2SnO(% em moles).....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 5.26 Dispersão relativa em tamanho obtido do melhor ajuste as curvas de SAXS in situ durante a cinética de formação e crescimento de nanoagregados de Pb.....</i>	<i>91</i>
<i>Figura 5.27 Perfil de variação da densidade numérica de nanoagregados na matriz vítrea durante o tratamento térmico obtida das curvas de SAXS in situ</i>	<i>92</i>
<i>Figura 5.28 Evolução da Intensidade de SAXS integrada $Q(t)$ durante o tratamento isotérmico, para todas as temperaturas estudadas. A partir de $Q(t)$ temos a proporcionalidade em relação ao volume total ocupado pelas nanogotas de Pb no vidro</i>	<i>93</i>
<i>Figura 5.29 Intensidade de SAXS experimental, coletada para a lâmina de vidro com composição 60PbO - 40B₂O₃ - 2SnO (% em moles), no início e final do tratamento isotérmico para a amostra tratada a uma temperatura há 390°C</i>	<i>95</i>
<i>Figura 5.30 Intensidade de SAXS experimental para todo o período de tratamento térmico do vidro com concentração de 60PbO em 390°C.....</i>	<i>95</i>
<i>Figura 5.31 Intensidade espalhada I versus q para diferentes período de tratamento térmico do vidro 60PbO - 40B₂O₃ - 2SnO (% em moles) (% em moles) há 418°C</i>	<i>96</i>
<i>Figura 5.32 I versus q para a maior temperatura submetida à lâmina de vidro com composição 60PbO - 40B₂O₃ - 2SnO (% em moles) há 425°C.....</i>	<i>97</i>
<i>Figura 5.33 Raio médio $\langle R \rangle$ das nanogotas de Pb durante o período de tratamento térmico, onde são apresentados os perfil da evolução em todas a temperaturas estudada para a concentração de 60PbO na matriz vítrea</i>	<i>97</i>

<i>Figura 5.34 Variação da dispersão em tamanho das nanogotas de Pb durante a análise por SAXS nas diferentes temperaturas estudadas.....</i>	<i>98</i>
<i>Figura 5.35 Perfil da evolução na densidade numéricas das nanogotas de Pb durante o período de tratamento térmico. O vidro com concentração de 60PbO tratado a 425°C (gráfico da direita) apresentou uma densidade numérica de partículas superior as outras tratadas em temperaturas menores (gráfico da esquerda). Vemos separadamente as evoluções das menores e a maior temperatura, para uma melhor visualização do perfil de ambas</i>	<i>99</i>
<i>Figura 5.36 Intensidade de SAXS integrada, Q, para todo o período de tratamento térmico para a lâmina com a maior concentração de PbO deste trabalho. A maior temperatura de tratamento possui uma escala numérica maior isso faz com que sua demonstração seja exposta em um gráfico separado das menores temperaturas para que se possa ver os detalhes do perfil de ambas</i>	<i>100</i>
<i>Figura 6.1 Resultados de temperatura de transição vítrea obtidos pelo estudo feito por CHENG et al., 2006 (triângulos) gráficos com os obtidos nos vidros com a mesma composição estudado nessa tese (círculos).....</i>	<i>103</i>
<i>Figura 6.2 : Variação do raio médio ao quadrado em função do tempo de tratamento térmico, na região onde se tem o processo de nucleação e crescimento. Na linha preta contínua vemos o perfil linear para todas as temperaturas. Nos gráficos temos a temperaturas em que as diferentes composições foram tratadas isotermicamente: A- composição 50 % em mol de PbO; B- composição 55 % em mol de PbO; C- composição 60 % em mol de PbO.....</i>	<i>108</i>
<i>Figura 6.3 Os gráficos trazem os valores obtidos para o logaritmo natural do coeficiente de difusão ($Dd \propto \alpha$) em função do inverso da temperatura de tratamento nas diferentes composições estudadas por SAXS in situ. Na linha contínua vermelha temos o ajuste linear aos resultados então obtidos para: (i) Composição 50 % mol de PbO; (ii) Composição 55 % mol de PbO; e (iii) Composição 60 % mol de PbO. Como resultado do ajuste linear temos κ que é proporcional a E_a/R, para cada composição.....</i>	<i>110</i>
<i>Figura 6.4 Valores obtidos para a Energia de ativação para o processo de difusão do Pb no vidro chumbo-borato. Obtido através dos gráficos apresentados na Fig. 6.3, para as diferentes</i>	

composições de vidros tratados isotermicamente em diferentes temperaturas. Na linha contínua azul temos o comportamento apresentado da Energia de Ativação com a variação da concentração de PbO no vidro 110

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 4.1 Relação das amostras fabricadas, com diferentes concentrações de PbO. Na primeira coluna temos as composições utilizadas para fabricação, e na coluna central espessuras obtidas para as mesmas. Sendo que, na última coluna estão as imagens fotográficas obtida para as lâminas do vidro, sendo essas centralizadas em cima de uma superfície branca, vemos que as lâminas são transparentes à luz visível antes de serem submetidas a tratamento térmico</i>	<i>60</i>
<i>Tabela 5.1 Composição dos vidros estudados por DSC</i>	<i>65</i>
<i>Tabela 5.2 Valores obtidos para T_g nas rampas de aquecimento submetida à amostra PbO-4</i>	<i>69</i>
<i>Tabela 5.3 Densidade eletrônica efetivas no vidro $53\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-2SnO}_2$ ($c_v f_{av}$) e nas nanopartículas ($c_{Pb} f_{aPb}$) e o quadrado da diferença entre esses valores que é proporcional a intensidade de SAXS. c_{Pb} e c_v são, respectivamente, as concentrações de Pb nas NPs no vidro e a concentração de átomos por centímetro cúbico no vidro, e f_{av} e f_{aPb} são os fatores de espalhamento atômico médio do vidro e o fator de espalhamento atômico do Pb, respectivamente, para as diferentes energias em que a intensidade de SAXS foi medida.....</i>	<i>72</i>
<i>Tabela 5.4 Densidade eletrônica próximo e longe das nanopartículas de Pb formada no vidro.....</i>	<i>78</i>
<i>Tabela 5.5 Parâmetros obtidos através do ajuste das curvas de SAXS experimental, onde foi obtida a Função distribuição de raios $N(R)$.</i>	<i>83</i>
<i>Tabela 5.7 Observações das curvas de SAXS experimental feitas durante a tratamento isotérmicos das lâminas de vidro com composição $53\text{PbO} - 45\text{B}_2\text{O}_3 - 2\text{SnO}_2\text{-2Pb}$ (% em mol).</i>	<i>87</i>
<i>Tabela 5.8 Temperatura de tratamento para estudo por SAXS in situ e observações feitas durante o estudo na lâmina de vidro com concentração de 60PbO em moles</i>	<i>94</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 MECANISMOS DE SEPARAÇÃO DE FASES EM MATRIZES SUPERSATURADAS	5
2.1 Estado vítreo	5
2.2 Transições de Fases	7
2.3 Mecanismo Clássico de nucleação e crescimento	11
2.3.1 Nucleação	12
2.3.2 <i>Coarsening</i>	17
3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	20
3.1 Espalhamento de raios-X a baixo ângulo - SAXS	20
3.1.1 Descrição teórica envolvida no espalhamento de raios X a baixo ângulo	21
3.1.1.1 Função de Correlação	26
3.1.2 Nanopartículas imersas em matrizes homogêneas	28
3.1.2.1 Função característica $\gamma_0(\vec{r})$ de uma partícula	29
3.1.2.2 Frações de volume para o sistema de duas densidades eletrônicas	30
3.1.3 Sistemas concentrados	32
3.1.3.1 Aproximação Monodispersa Local (LMA)	38
3.1.4 Absorção de Raios X	40
3.1.5 Espalhamento Anômalo de Raios X a Baixo Ângulo (ASAXS)	41
3.1.6 Regiões da curva de intensidade de SAXS	45
3.1.6.1 Região de q pequenos - Lei de Guinier	45
3.1.6.2 Região para altos valores de q - Lei de Porod	47
3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão – TEM	49
3.3 Calorimetria de Varredura Diferencial – DSC	52
4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	56
4.1 Procedimento experimental	56
5 RESULTADOS	61
5.1 Microscopia eletrônica de Transmissão	62
5.2 Estudo por calorimetria de varredura diferencial (DSC)	64
5.3 Estudos usando espalhamento de raios X a baixo ângulo	70
5.3.1 Estudo da composição das nanopartículas utilizando a técnica ASAXS	70

5.3.2 Estudos da cinética de formação e crescimento das nanogotas de Pb por SAXS.....	74
5.3.2.1 Descrição do procedimento utilizado nos experimentos de SAXS <i>in situ</i>	74
5.3.2.2 Modelagem das curvas de SAXS	76
5.3.2.3 Resultados dos estudos por SAXS <i>in situ</i>	81
6 DISCUSSÃO	101
6.1 Estudos usando Microscopia Eletrônica de Transmissão	101
6.2 Temperatura de transição vítrea	102
6.3 SAXS	104
6.3.1 ASAXS.....	104
6.3.2 Efeito da composição da matriz vítrea na cinética de formação e crescimento das nanogotas de Pb	105
6.3.3 Coeficiente de Difusão em função da temperatura e Energia de Ativação.....	107
7 CONCLUSÃO	111
8 TRABALHOS FUTUROS	114

Capítulo 1

Introdução

Nanopartículas e materiais nanoestruturados são de grande interesse para a comunidade científica por apresentarem propriedades estruturais, elétricas, magnéticas, ópticas, mecânicas e termodinâmicas que diferem significativamente das observadas nos mesmos materiais em escala macroscópica [1, 2, 3, 4, 5].

Vidros dopados com nanoestruturas metálicas exibem propriedades ópticas peculiares, e assim, os fazem candidatos com um grande potencial de aplicação na área de fotônica [6, 7, 8]. Para essa aplicação em particular, o material onde as nanopartículas estão imersas deve ser transparente nos comprimentos de onda onde o dispositivo opera.

Por outro lado, para a obtenção de nanocompósitos com propriedades úteis para aplicação é necessário produzi-los com as propriedades desejadas. Nesse caso é importante ter o domínio dos métodos de preparação que conduzam a certas características estruturais pré-definidas, como, por exemplo, determinados valores de tamanho médio, dispersão em tamanho e arranjo espacial.

Para esse estudo, vidros $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ (também chamados vidros chumbo-borato) foram fabricados com uma alta concentração de PbO . Vidros $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ com baixas concentrações de PbO já foram amplamente estudados no passado, no entanto, vidros com uma maior concentração possuem poucos estudos encontrados na literatura [9, 10, 11]. Vidros chumbo-borato são de interesse tecnológico, pois apresentam propriedades únicas como baixas temperaturas de fusão, boa proteção contra radiações, entre outras [8, 12, 13, 14, 15].

Essas propriedades aliadas às propriedades óticas que são conseguidas quando nanopartículas metálicas são adicionadas – como, a alta susceptibilidade ótica não linear [16, 17, 18, 19] – tornam esses compósitos potenciais candidatos para aplicação tecnológica. Vidros dopados com nanopartículas metálicas de Ag , Au ou Cu possuem um grande número de estudos disponíveis na literatura, em especial nanopartículas de Pb estão sendo analisadas em estudos mais recentes [5, 20, 21, 22]. Estudos mostram que nanopartículas de Pb exibem: susceptibilidade ótica não linear de terceira ordem, um rápido tempo de resposta (podendo

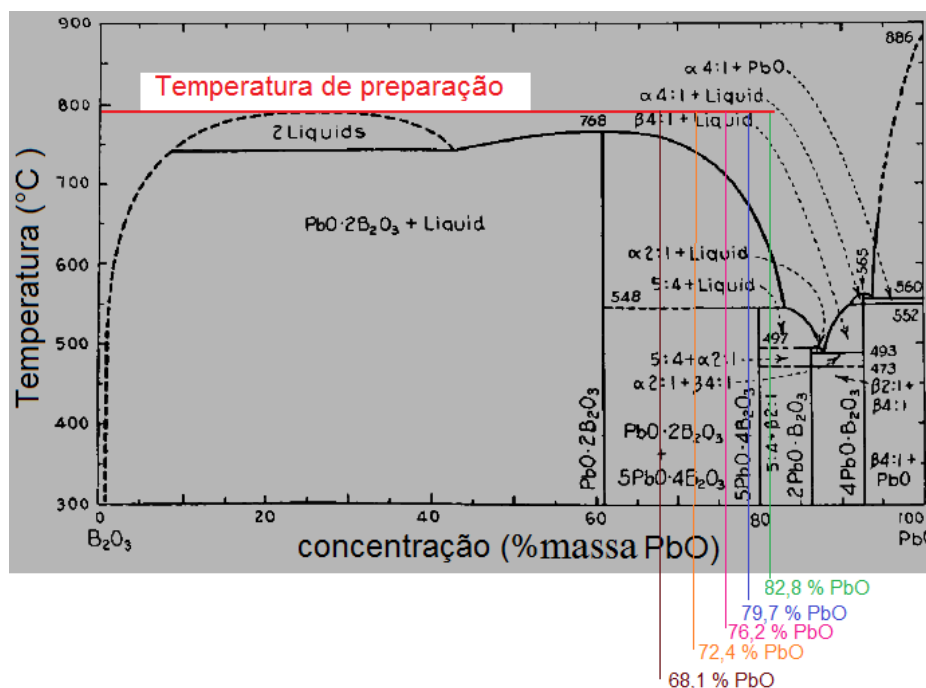
ser usadas como chaves ópticas em dispositivos), temperatura de fusão menor que a do que a obtida no material *bulk* e propriedades supercondutoras.

Estudos anteriores [23] mostraram que a adição de pequenas quantidades de SnO aos reagentes precursores desse vidro (PbO e B₂O₃), nas proporções 55PbO-45B₂O₃-3SnO, permite a redução química de parte das moléculas de PbO, resultando na formação de Pb + SnO₂ durante a fusão dos reagentes. Na sequência, depois de resfriados até a temperatura ambiente, e sob condições adequadas de tratamento térmico, nanopartículas de Pb são formadas no vidro. Nesse estudo [23], medidas de SAXS *in situ* permitiram estudar o crescimento das nanopartículas durante os tratamentos térmicos em diferentes temperaturas.

O objetivo desta dissertação foi determinar o efeito da composição da matriz vítrea na cinética de formação e crescimento das nanopartículas de Pb em temperaturas favoráveis ao crescimento das nanopartículas. Como veremos, estas temperaturas são superiores à temperatura de fusão do Pb. Assim, as nanopartículas são na verdade nanogotas. Para essa finalidade foram preparadas amostras de vidro com diferentes proporções de PbO e B₂O₃ e mesma fração molar de SnO. A fórmula química utilizada para fabricação das amostras foi: xPbO-(100-x)B₂O₃-2SnO, sendo x= 40, 45, 50, 55 e 60 % em mols. Os materiais que constituíam cada composição foram fundidos a 780°C. Para evitar uma possível cristalização do vidro, o material fundido foi resfriado rapidamente para a temperatura ambiente utilizando a técnica de *splat-cooling*. O resfriamento rápido tinha ainda a finalidade de inibir ao máximo a formação de nanopartículas de Pb nessa etapa da fabricação. Como resultado obtiveram-se lâminas do vidro PbO-B₂O₃-SnO₂ com átomos de chumbo dispersos em seu interior. A espessura das lâminas variaram entre 60-110 µm.

A Figura 1.1 mostra o diagrama das fases de equilíbrio do composto binário PbO-B₂O₃ [24]. Embora no vidro aqui estudado tenha sido adicionada uma pequena quantidade de SnO, esse diagrama foi utilizado como referência para a preparação dos vidros nesta dissertação. Na figura estão indicadas as proporções em massa correspondentes às proporções molares citadas acima.

A temperatura de fusão dos reagentes, igual a 780 °C, foi escolhida porque nessa temperatura o vidro é um líquido homogêneo. Em outras palavras, desse diagrama de fase observamos que: para a temperatura utilizada para a fusão dos reagentes (linha vermelha) nas diferentes composições aqui estudadas (linhas verticais) existe uma única fase. Temperaturas acima desse valor (780 °C) foram evitadas para prevenir possíveis volatilizações dos reagentes. O processo utilizado na preparação dos vidros está descrito no Capítulo 4.



Após a fabricação, os vidros com diferentes composições foram submetidos à análise térmica, onde se fez uso da técnica de calorimetria de varredura diferencial (DSC). Como resultados foram obtidas as temperaturas de transição vítrea T_g para as diferentes composições. Esses valores foram utilizados como base para a escolha das temperaturas nas quais as cinéticas de formação das nanopartículas foram estudadas. Os resultados da análise térmica dos vidros estão descrita no Capítulo 5 - Seção (5.2).

Após os tratamentos isotérmicos as amostras foram estudadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), onde foi possível visualizar as nanoestruturas formadas dentro da matriz vítrea. Os resultados do estudo por TEM estão descritos na Seção (5.1).

Além das técnicas de microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios X, outra técnica bastante útil na caracterização estrutural de nanocompósitos é a técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) [25, 26, 27]. Entre outras vantagens esta técnica permite o estudo de nanopartículas não cristalinas e sistemas que se encontrem em ambientes especiais (câmaras de alta temperatura, por exemplo) [28, 29, 30, 31]. Diferentemente da técnica de TEM, a preparação da amostra é mais simples e ela permite a obtenção de informação simultânea sobre um grande número de nanopartículas.

Com o uso da técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo *in situ* as matrizes vítreas chumbo-borato supersaturadas com Pb, foram submetidas a tratamento isotérmico em temperaturas que variaram de 390°C a 473°C.

As medidas de SAXS *in situ* foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A partir dessas medidas foi possível obter a função distribuição de raios das nanogotas de Pb e assim, a determinação da evolução do raio médio $\langle R \rangle$, dispersão relativa em tamanho $\sigma/\langle R \rangle$ e densidade numérica das nanogotas n , para os vidros $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SnO}$ com diferentes concentrações de PbO. Os resultados dos estudos por SAXS estão descritos na Seção (5.3.2.3)

No Capítulo 6 é feita a discussão conjunta dos resultados obtidos da caracterização com as diversas técnicas utilizadas.

As conclusões obtidas do presente estudo estão reportadas no Capítulo 7, e no Capítulo 8 são apresentadas perspectivas futuras de estudo para melhor entendimento acerca dos vidros $x\text{PbO}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3\text{-2SnO}$.

Capítulo 2

Mecanismos de separação de fases em matrizes supersaturadas

Nesse capítulo será feita uma breve revisão bibliográfica dos mecanismos envolvidos no processo de separação de fases em matrizes supersaturadas. Apresentamos a separação de fases durante o tratamento térmico em um estado metaestável do vidro, onde o mesmo possui uma pequena quantidade de material dissolvido. No estudo realizado temos um metal (átomos de Pb) dispersos na matriz vítrea. Durante o tratamento isotérmico observa-se: 1°- formações de núcleos utilizando o material dissolvido no vidro; 2°- Núcleos formados com tamanho maior que um raio crítico, em dada temperatura, crescem e 3°- quando a concentração de equilíbrio é alcançada observa um lento crescimento dos nanoagregados, nesse estágio o crescimento das nanopartículas é descrito pelo mecanismo de *coarsening*.

2.1 Estado vítreo

Vidros são definidos como sólidos não cristalinos, no entanto, nem todo amorfo será um vidro; vidros são informalmente chamados de líquidos com alta viscosidade. Uma das formas de obter o mesmo é a partir de uma fase líquida, proporcionando um resfriamento rápido do líquido. Sólidos não cristalinos obtidos de forma não espontânea possuem um excesso de energia interna, esse material se encontra em uma fase metaestável ou fora do equilíbrio.

Além da ausência de cristalinidade, vidros usualmente fabricados são caracterizados pela capacidade progressiva e reversível na passagem para um estado mais fluido com o aumento da temperatura. As mudanças nas propriedades no curso das transições é chamada de

transição vítrea, o estado físico correspondente a esse material que ao ser aquecido apresenta temperatura de *transição vítrea* é chamado de *estado vítreo* [32].

Pela ausência de um ordenamento periódico, ou seja, a presença de um caráter não cristalino, vidros podem apresentar estruturas que se repetem a curta ou media, mas não a longa distância [32]. A Figura (2.1) nos traz a representação comparativa de uma estrutura da rede do vidro e outra cristalina.

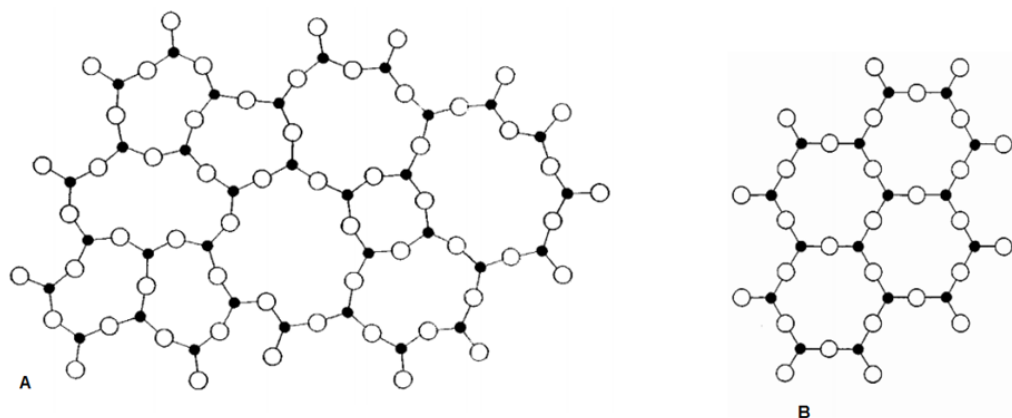


Figura 2.1: Representação bidimensional: (A) da rede do vidro do mesmo composto demonstrado em B, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade; (B) arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição Al_2O_3 . Figura adaptada, Pag. 31, ZARZYCKI, 1991.

Para termos uma análise mais completa do processo de formação do vidro precisamos fazer uso de variáveis termodinâmicas. Partindo da situação de estarmos com um líquido com vários elementos numa temperatura elevada, um parâmetro conveniente é o volume, pois a diminuição da temperatura nos traz uma contração do sistema (Fig. 2.2). À medida que as matérias-primas vão sofrendo resfriamento, alcançando certa temperatura T_f , podem sofrer dois fenômenos de acordo com a taxa de resfriamento: (i) a curva de arrefecimento sofre uma descontinuidade ΔV_f (geralmente sofre uma redução, devido uma reorganização dos elementos) e cristaliza; (ii) ou a cristalização é evitada e o vidro passa a um estado superesfriado, mantendo aproximadamente a estrutura que tinha quando líquido.

Na Figura 2.2 são mostradas ambas as situações citadas, o caminho X ou Y. No ponto t_0 o líquido superaquecido em equilíbrio sofre resfriamento, sofrendo uma redução em seu volume, na temperatura T_f (ponto de solidificação) pode haver uma descontinuidade no volume, caso isso ocorra a taxa de resfriamento proporcionou uma cristalização.

Se não houver a cristalização, o sistema alcança um estado super-resfriado de um líquido em equilíbrio metaestável, aumentando cada vez mais a sua viscosidade até alcançar a

temperatura T_g . Nesse ponto temos a passagem de um líquido superesfriado para um vidro. A temperatura T_g é conhecida como temperatura de transição ou temperatura de transformação vítrea. Nas proximidades da temperatura T_g , o sistema sofre uma relaxação estrutural [32], propriedades como viscosidade, capacidade calorífica e expansão térmica sofrem variações.

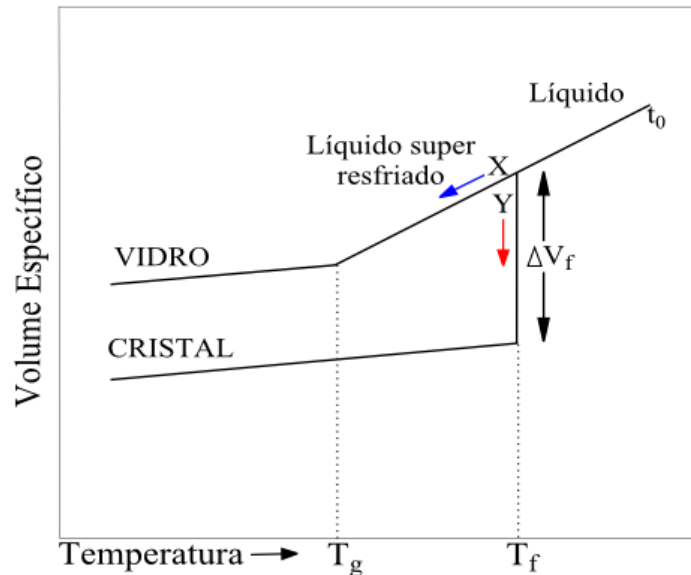


Figura 2.2: Comportamento do volume específico em função da temperatura, em uma fase líquida sofrendo um resfriamento.

A temperatura de transição vítrea, T_g , não possui um ponto fixo para ser visualizada, pois sua localização depende do tratamento térmico sofrido durante o processo de formação do vidro. Assim, vidros com a mesma composição química, mas submetidos a diferentes temperaturas de fusão ou submetidos a taxas de resfriamento diversas, apresentam T_g distintas.

2.2 Transições de Fases

Foi observado que, quando há uma mudança de fase, como fusão ou solidificação, há o aparecimento de pequenas regiões de uma nova fase. Em meados do século XIX introduziu-se o conceito de nucleação para explicar tal fenômeno [33]. Flutuações estatísticas geram núcleos com tempo de vida dependente do seu tamanho, sendo um passo inicial para uma transformação de fase.

Das relações da termodinâmica, os processos sofridos por um sistema são relacionados a sua energia, o princípio de mínima energia é descrito como: “O valor de equilíbrio de

qualquer das variáveis extensivas sem vínculo se dá de forma a minimizar a energia para um valor fixo de entropia” [34].

Em geral, um sistema é dito em equilíbrio estável ou metaestável quando as propriedades termodinâmicas não sofrem mudanças com o tempo. Na Figura 2.3 é mostrada a energia livre em função da coordenada generalizada no espaço de fase, que mostra a evolução de um estado A metaestável para um estado B estável.

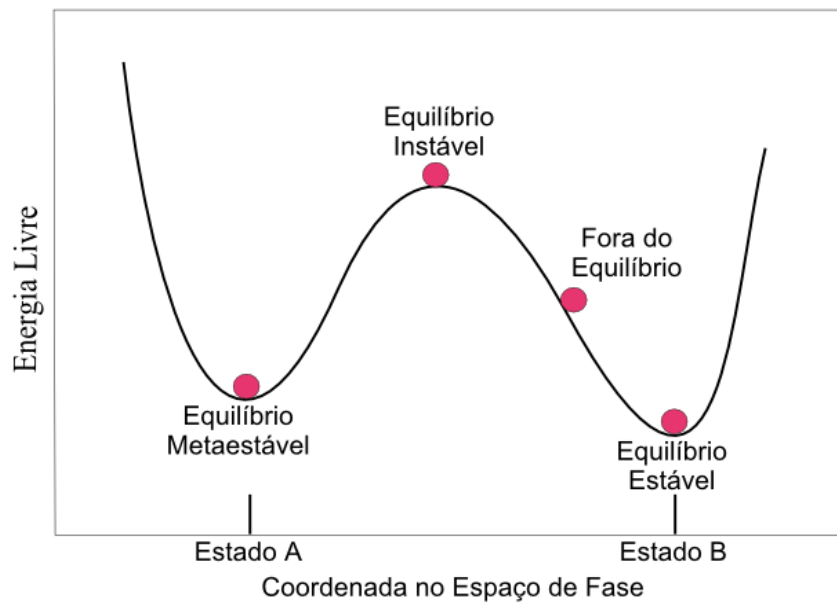


Figura 2.3: Esquema ilustrando a evolução de um estado A em equilíbrio metaestável para um estado instável e finalmente alcançando um estado de equilíbrio B. Figura adaptada de KELTON & GREER, 2010.

A partir da figura acima podemos retirar a seguinte análise na evolução de um estado: em A o sistema está em um estado de *equilíbrio metaestável*, onde a energia livre possui um mínimo local. No estado B o sistema encontra-se em um mínimo global da energia livre, estando em um estado de equilíbrio estável. Para o ponto sendo um máximo local da energia livre, temos um estado de equilíbrio instável, o sistema não possui estabilidade em flutuações nas coordenadas.

Em relação à segunda derivada da energia livre temos que: no equilíbrio metaestável e estável em relação a todas as coordenadas é maior que zero; para o estado de equilíbrio instável pelo menos uma das derivadas é menor do que zero.

Vamos agora analisar um sistema binário, com intervalo de miscibilidade. A variação da energia livre G para pequenas variações na composição Δc em torno da composição inicial c_0 é dada por [32]:

$$\delta G = \frac{1}{2} [G(c_0 + \Delta c) + G(c_0 - \Delta c)] - G(c_0), \quad (2.1)$$

Aplicando uma expansão em série de Taylor na Eq. (2.1), para o primeiro termo não nulo, ficamos com:

$$\delta G = \frac{1}{2} G''(c_0) \Delta c^2, \quad (2.2)$$

onde $G'' = \partial^2 G / \partial c^2$. Da equação acima vemos que o sinal de δG depende da derivada segunda da energia livre.

Como visto na Fig.(2.3), anteriormente, os dois casos são:

Caso 1 - Quando $G'' > 0$, $\delta G > 0$; uma pequena flutuação aumenta G . O sistema é estável com respeito a flutuações infinitesimais na composição.

Caso 2 - Quando $G'' < 0$, $\delta G < 0$: muitas flutuações, porém fracas, têm o efeito de redução de G . O sistema é instável para qualquer flutuação, não importa quão pequena.

A relação $\partial^2 G / \partial c^2 = 0$ define os pontos de inflexão l e m na curva da energia livre e composição em função da temperatura, demonstrados na Fig. (2.4b).

Na Figura 2.4b, o diagrama temperatura e composição tem uma representação das fases na condição de equilíbrio. Abaixo da curva de coexistência (linha contínua) o sistema apresenta um intervalo de imiscibilidade.

Os pontos correspondentes a $\partial^2 G / \partial c^2 = 0$, mostrados na curva da energia livre na temperatura T_1 $G(T_1)$ (Fig. 2.4b), nos trazem a definição da *curva spinodal*, também conhecida como *spinodal* química. A *spinodal* química (linha pontilhada) está localizada no interior da curva de coexistência (linha contínua) e tangente a um ponto crítico, e tem como finalidade demarcar uma separação da curva de coexistência em duas regiões distintas I e II, sendo essas, duas fases com diferentes composições químicas no equilíbrio. A *spinodal* química classicamente define a fronteira entre uma região metaestável e estável no diagrama de fases.

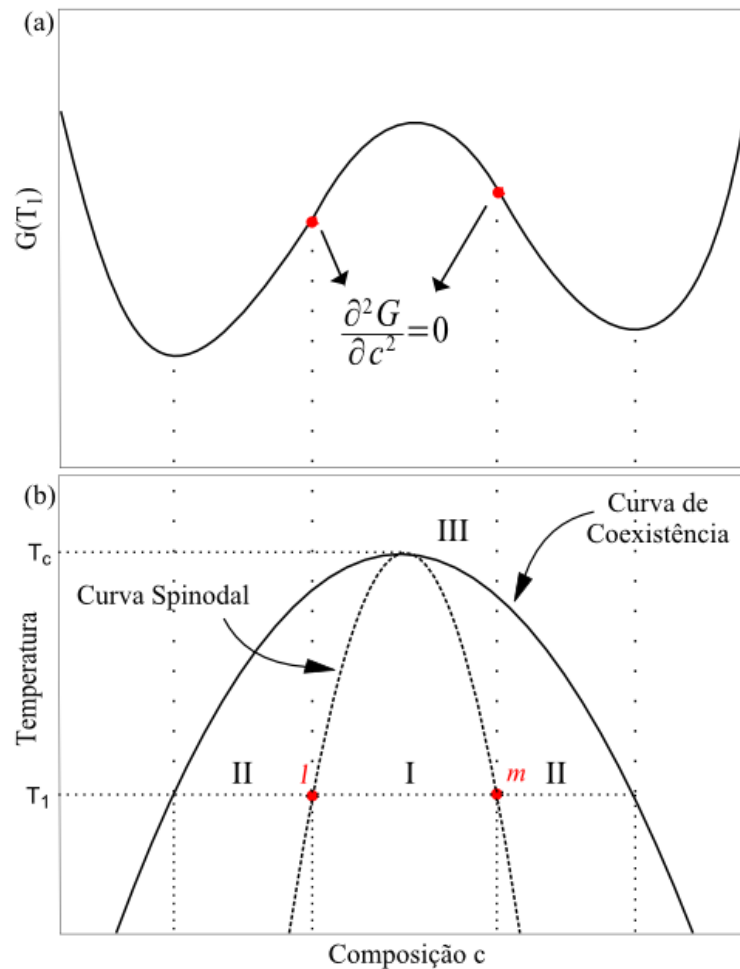


Figura 2.4: (a) Energia livre para temperatura T_1 , em um sistema que apresenta intervalo de imiscibilidade; (b) Diagrama de fases na condição de equilíbrio: a região III é estável e corresponde à solução sólida monofásica externa à curva de coexistência; a região I corresponde à região da spinodal química; e II é a região de nucleação e crescimento, que fica entre a curva de coexistência e a spinodal.

Como já vimos, na região I (que se encontra interna à curva spinodal) o sistema é instável para pequenas flutuações. A separação é acompanhada por um constante decréscimo de G , controlado somente pela difusão. Esse processo é chamado de *decomposição spinodal*.

Na região II, o sistema é estável relativo a pequenas flutuações de composição, mas é metaestável para o aparecimento de regiões que possuem composição que se difere da fase original. Nessa região metaestável (região II) podemos então ter uma separação de fases, onde leva ao surgimento de inhomogeneidades com composição que difere da fase original, porém para que isso aconteça o sistema precisa sofrer uma variação da energia suficiente para vencer a barreira termodinâmica. Essa nova fase dentro de uma fase original se inicia com o surgimento de núcleos, e esses núcleos devem possuir certo tamanho mínimo para que a separação de fase se inicie. O processo de formação dessa nova fase será descrito na próxima seção.

Na região III, acima da curva de coexistência, as espécies químicas são completamente miscíveis e apenas uma fase existe.

As flutuações da concentração em função do tempo nas regiões I e II citadas acima são representadas na Fig. (2.5).

Para a Região I, onde está presente a decomposição spinodal, a variação da concentração acontece de forma contínua até atingir o equilíbrio. Na Região II, onde temos a presença da nucleação e crescimento, o sistema possui uma interface distinta em todo o processo e possui aleatoriedade de distribuição tanto para o tamanho quanto para a posição das fases.

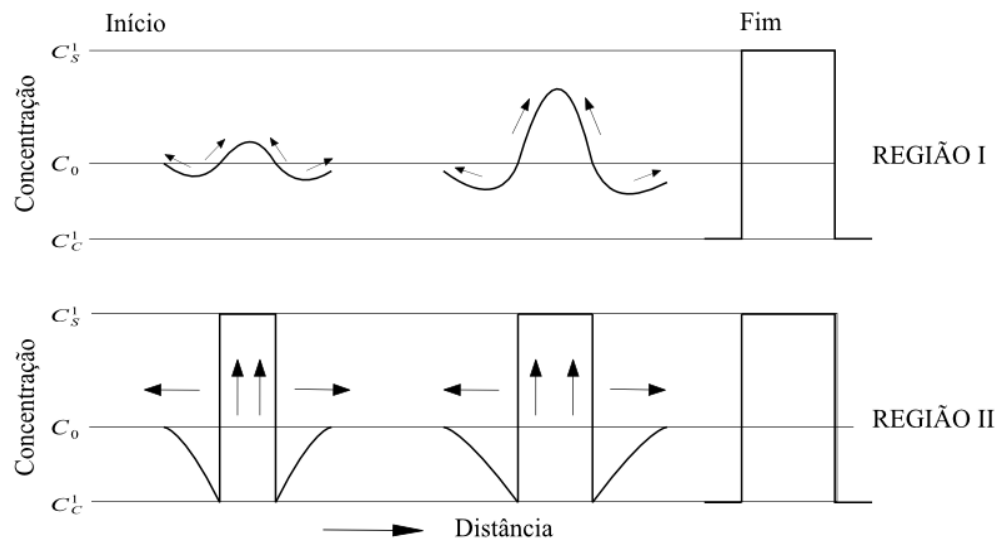


Figura 2.5: Perfil de evolução no tempo da concentração nos estágios: Região I, onde estamos no mecanismo de decomposição spinodal; e Região II, nucleação e crescimento. C_0 é a concentração inicial do soluto na matriz, C_s^l é a concentração de soluto na nova fase e C_c^l é a concentrações do soluto no final do processo de separação na matriz.

2.3 Mecanismo Clássico de nucleação e crescimento

A redução da temperatura de uma mistura em equilíbrio, tal como uma solução saturada, levaria à supersaturação. Podendo, sob certas circunstâncias, gerar uma nova fase. A formação de uma segunda fase, com uma interface e composição que difere da inicial, é controlada pelo processo clássico de nucleação e crescimento. Essa transformação de fase na região de metaestabilidade, região II citada no tópico anterior, é iniciada dentro da fase

original, com dois estágios que podem ser distinguidos: (i) nucleação e (ii) crescimento. Para tempos maiores o sistema passa para o estágio de *coarsening*, que será descrito mais adiante.

2.3.1 Nucleação

A nucleação pode ser heterogênea ou homogênea. A nucleação heterogênea pode ocorrer quando existe a presença de impurezas no material. A nucleação homogênea se dá quando o sistema forma núcleos de forma aleatória, e os elementos que constituem a fase inicial possuem a mesma composição, forma estrutural e energia em todo seu volume [16].

A formação de núcleos nessa nova fase se dá a partir da agregação de átomos. A taxa de nucleação é definida como o número de núcleos formados em um volume por unidade de tempo. Temos que os núcleos formados quando estáveis crescem, e tanto a taxa de nucleação quanto a taxa de crescimento são funções da temperatura. Na Figura 2.6 vemos uma representação das curvas da taxa de nucleação e crescimento em função da temperatura.

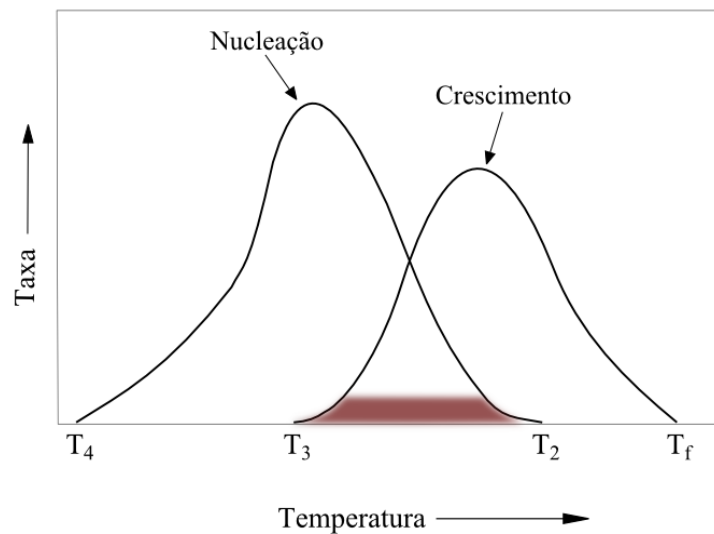


Figura 2.6: Demonstração das funções que descrevem a taxa de nucleação e crescimento em função da temperatura. Onde T_f é a temperatura de fusão do material, por exemplo, nessa temperatura poderíamos ter um líquido em equilíbrio que irá formar o vidro se sofrer um resfriamento. Temos então que: $T_2 > T_3 > T_4$.

Como visto no primeiro tópico deste capítulo, o sistema acima da temperatura de fusão está em equilíbrio, e para que o vidro seja formado evitando a cristalização o sistema precisa ser super-resfriado, abaixo de T_f (temperatura de fusão), podendo haver o crescimento de cristais entre T_f e T_3 . Das funções da Fig.2.6 temos que a formação de núcleos ocorre, mais

provável, em temperaturas menores, entre T_4 e T_2 . Após a formação dos núcleos ocorre então o crescimento das nanopartículas. No intervalo entre T_2 e T_3 ambos os eventos estão acontecendo (nucleação e crescimento).

Uma solução com soluto excedendo a solubilidade ou supersaturação possui uma alta energia livre de Gibbs [32]. Uma maneira de reduzir a energia do sistema é isolar o soluto da solução. Em uma temperatura onde os átomos possuem mobilidade suficiente para se rearranjar e a fase é termodinamicamente estável, a redução da energia é a força motriz que induz o processo de nucleação, que terá como consequência o crescimento das nanopartículas. A variação da energia livre por unidade de volume de uma fase sólida (ΔG_v) depende da concentração do soluto, que é equacionada como [16]:

$$\Delta G_v = -\frac{K_B T}{\Omega} \ln\left(\frac{C_0}{C'_c}\right) = -\frac{K_B T}{\Omega} \ln(1 + \sigma) \quad (2.3)$$

onde temos que: C_0 é a concentração de soluto, C'_c é a concentração no equilíbrio, K_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, Ω é o volume ocupado pelos átomos do elemento que compõe o soluto, e σ é a supersaturação, definida por:

$$\sigma = \frac{C_0 - C'_c}{C'_c} \quad (2.4)$$

Analisando as equações (2.3) e (2.4) quando não há supersaturação, isto é $\sigma = 0$, ΔG_v é nulo e não ocorre nucleação. Quando a concentração do soluto é maior que a concentração de equilíbrio ($C_0 > C'_c$), ΔG_v é negativo, o que nos demonstra que a energia livre final está menor, logo a nucleação ocorre espontaneamente.

Considerando a formação de um núcleo esférico de raio R , a variação na energia livre de Gibbs em função do volume, $\Delta \mu_v$, pode ser descrita como:

$$\Delta \mu_v = \frac{4}{3} \pi R^3 (\Delta G_v) \quad (2.5)$$

Da Equação (2.3), expressão para ΔG_v , vemos que a energia por unidade de volume possui valores negativos.

Porém, a energia total ΔG possui uma contribuição de volume $\Delta\mu_v$ e de superfície $\Delta\mu_s$, onde a contribuição da interface para a energia é dada por [16]:

$$\Delta\mu_s = 4\pi R^2\gamma \quad , \quad (2.6)$$

onde γ é a energia superficial por unidade de área. Com as equações (2.5) e (2.6), temos a variação total ΔG para a formação de um núcleo com raio R :

$$\Delta G = \Delta\mu_v + \Delta\mu_s = \frac{4}{3} \pi R^3 \Delta G_v + 4\pi R^2 \gamma \quad (2.7)$$

Pelas equações (2.5) e (2.6), temos que a energia livre por unidade de volume e a energia superficial dependem do raio da partícula formada. À medida que o raio da partícula cresce $\Delta\mu_s$ e $\Delta\mu_v$ crescem, e percebemos que a partícula sofre uma resistência para se formar, pois a energia superficial é aumentada, ou seja, a partícula encontra uma barreira de energia para crescer. Vemos que para que ocorra a formação de núcleos e em sequência crescer, o sistema forma uma fase nova dentro de uma já existente, logo, a formação dessa interface entre a partícula formada, com composição que se difere da fase inicial, e a solução causa um aumento na variação da energia livre total.

No entanto a energia livre por unidade de volume é proporcional a R^3 , enquanto a energia superficial é proporcional a R^2 , temos que para maiores raios quem domina a energia total é a energia livre por unidade de volume, $\Delta\mu_v$. Na Figura (2.7) vemos a variação da energia livre total ΔG em função do raio da partícula formada (linha contínua), a variação em função do raio para os dois fatores que contribuem na variação de ΔG , $\Delta\mu_v$ e $\Delta\mu_s$, são mostrados nas linhas seccionadas.

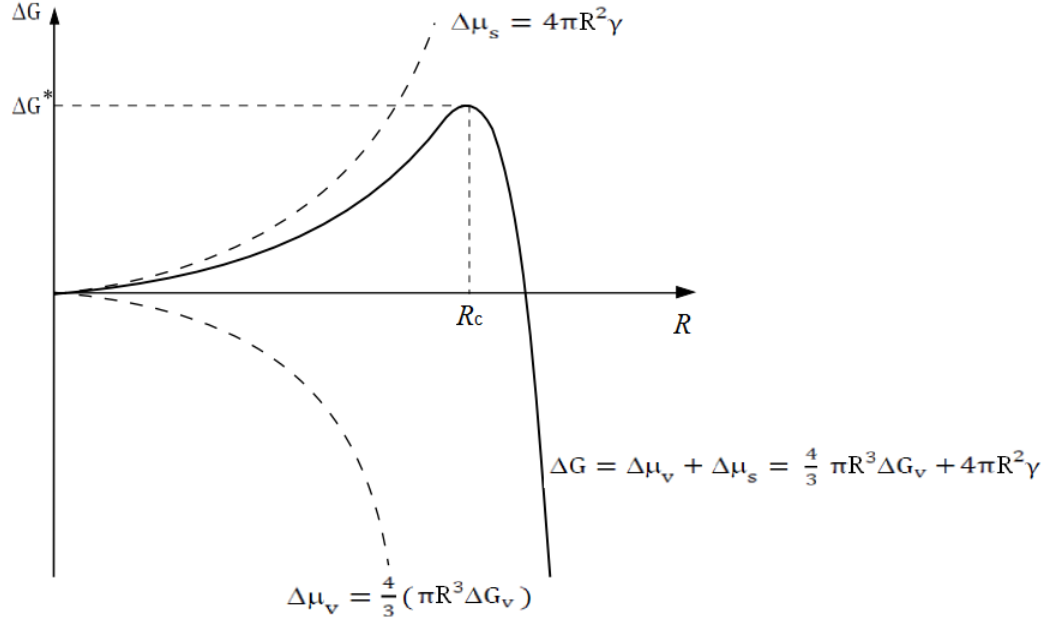


Figura 2.7: Representação esquemática da variação da energia livre ΔG em função do raio do núcleo R (linha contínua), onde temos as duas contribuições: variação da energia livre por unidade de volume $\Delta\mu_v$ e variação da energia livre por unidade de área $\Delta\mu_s$ mostradas nas linhas seccionadas.

Com a Fig. (2.7) vemos que o termo de volume favorece a criação do núcleo, pois possui uma contribuição negativa, reduzindo a energia livre total do sistema. Enquanto a contribuição por unidade de área, que expressa a formação da interface entre a fase já existente e a nova fase, favorece a dissolução dos núcleos formados, pois vemos uma contribuição positiva em relação a ΔG , fazendo com que a energia livre do sistema aumente. Com isso, chegamos a conclusões que partículas formadas com um raio inferior ao que chamamos de raio crítico, R_c , serão instáveis e a contribuição da energia superficial será dominante na energia livre total, para ser minimizada os núcleos serão dissolvidos na solução. Partículas com $R > R_c$ serão estáveis e continuarão a crescer, essa ação também se dá por causa da redução da energia total.

Teremos um tamanho crítico quando $R = R_c$ e $\frac{d\Delta G}{dR} = 0$, o raio crítico e a energia crítica são definidos como [32]:

$$R_c = -2 \frac{\gamma}{\Delta G_v} \quad (2.8)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2} \quad (2.9)$$

ΔG^* é a barreira de energia que o processo de nucleação precisa superar, e R_c nos traz o tamanho mínimo de um núcleo para que ele cresça. De acordo com as relações (2.8) e (2.9) e com a Fig. 2.7, temos que a energia livre total expressa pela Eq. (2.7) será máxima quando $R = R_c$.

Sendo que à uma situação favorável para a nucleação quando o raio crítico e a barreira de energia forem pequenas. Para tal favorecimento temos que aumentar nossa energia livre de Gibbs por volume, ΔG_v , e diminuir a energia de superfície. Analisando a Eq.2.3 onde temos que ΔG_v será significativamente aumentada com o aumento da supersaturação σ para um dado sistema.

A taxa de nucleação por unidade de volume em uma temperatura T é dada por [33]:

$$\Phi = \left\{ \frac{C_0 k_B T}{3\pi \Lambda^3 \eta} \right\} e^{(-\Delta G^* / k_B T)} \quad (2.10)$$

onde Λ é o diâmetro da espécie em crescimento, η é a viscosidade da solução e C_0 é a concentração inicial.

Essa relação nos mostra que uma alta concentração inicial (supersaturação), baixa viscosidade e baixa barreira de energia crítica favorecem a formação de um grande número de núcleos.

Na fase de crescimento, ou seja, quando o núcleo atinge um tamanho mínimo igual ao raio crítico, tornando-se mais estável podendo continuar a crescer, a nova fase se forma a partir da difusão de átomos do soluto para a superfície da partícula. A dependência do raio médio das partículas com o tempo de tratamento térmico t , é dada por [35, 36]:

$$\langle R \rangle^2 = \langle R_c^0 \rangle^2 + 2V_a D_d (C'_c - C_0)t, \quad (2.11)$$

sendo: $\langle R_c^0 \rangle$ o raio médio das partículas no instante em que se inicia o estágio de crescimento, D_d o coeficiente de difusão dos átomos do soluto no interior da matriz na temperatura T , V_a é o volume molar dos átomos do soluto, e $C'_c - C_0$ representa o grau de supersaturação.

A condição para a síntese de nanopartículas ocorre se todos os núcleos se formarem ao mesmo tempo e com o mesmo tamanho. Neste caso, todos os núcleos tenderiam a ter tamanhos iguais ou similares, pois seriam formados nas mesmas condições e teriam, portanto, a mesma cinética de crescimento posterior. Para que isso ocorra é desejável que o período de nucleação ocorra num intervalo muito curto de tempo. Em líquidos, para conseguir essa

condição temos que aumentar abruptamente a concentração do soluto, obtendo uma elevada supersaturação e, em seguida, a concentração deve diminuir para abaixo da concentração mínima de nucleação. Abaixo desta concentração não haverá mais a formação de núcleos, apenas o crescimento dos núcleos já existentes, até atingir a concentração de equilíbrio.

Em soluções sólidas, no entanto, o controle da concentração do soluto não é possível, o que na prática faz com que a obtenção de nanopartículas de um único tamanho não seja viável com o artifício comentado acima para líquidos.

A formação de nanopartículas de metal em uma matriz de vidro supersaturada com átomos metálicos por recozimento em temperaturas moderadas é um bom exemplo desse caso. Por causa da supersaturação, a nucleação de precipitados é favorecida.

2.3.2 Coarsening

Na seção anterior foram discutidos os mecanismos presentes na nucleação e subsequente crescimento de nanoprecipitados formados em uma matriz homogênea e supersaturada nos estágios iniciais de tratamento térmico. Temos que a nucleação ocorre depois que a barreira de energia é ultrapassada e o crescimento se dá pela difusão e agregação dos átomos dopantes inicialmente isolados.

Para tratamentos térmicos durante um período maior, onde a supersaturação dos átomos dopantes está baixa, os precipitados esféricos com raio menor que um dado raio R^* , que podemos chamado de raio crítico no estágio de *coarsening*, são dissolvidos, enquanto os que possuem um raio maior que R^* continuam a crescer. Esse processo de crescimento das nanopartículas maiores a custa da dissolução das menores, conhecido com processo de *coarsening* ou maturação de *Ostwald ripening*, diminui a área da interface entre os agregados e a matriz, o que por consequência reduz a energia total de interface [32].

O processo de crescimento ocorre à medida que os átomos dopantes são agregados em um núcleo já formado com tamanho maior que R_c , quando a concentração de soluto se aproxima da concentração de equilíbrio se tem o início do processo de *coarsening*. A Figura 2.8 mostra um esquema onde inicialmente temos o processo de nucleação e crescimento (descritos na seção anterior) e para um período de tempo maior, é observado que partículas com tamanho menor que um dado raio R^* se dissolve à medida que as maiores crescem.

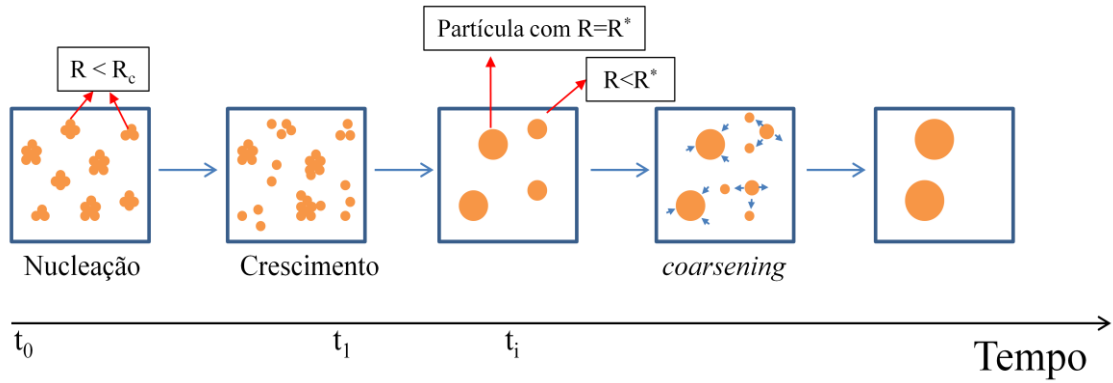


Figura 2.8: Na figura é mostrado de forma esquemática o processo de formação de partículas em uma solução ou matriz supersaturada. Vemos inicialmente o processo de formação de núcleos, os átomos do material dopante começam a se agregar, na sequência agregados formados com um dado tamanho crítico R_c se dissolve e as maiores crescem. À medida que o tempo em que o sistema é submetido às mesmas condições, como temperatura, aumenta é observado que partícula com raio menor que um dado raio crítico R^* se dissolve e o material é agregado nas maiores. Esse efeito é consequência da força motriz do processo de *coarsening* que promove a redução na área de interface entre os agregados e a matriz e, como consequência, a redução da energia total de interface.

A Figura 2.9 a seguir, mostra o perfil da concentração no tempo t_i , onde começa a ocorrer o processo de crescimento das maiores e dissolução das menores, em função da posição, sendo essa próxima a partícula observada, para três casos precedentes no estágio de *coarsening*.

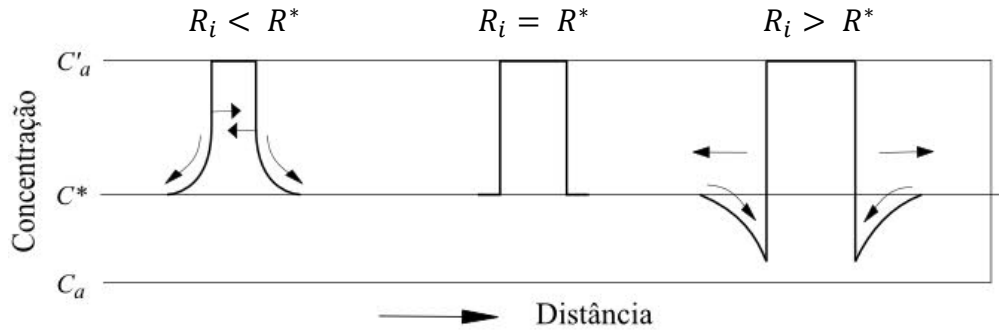


Figura 2.9: Representação esquemática da evolução do perfil de concentração no mecanismo de *coarsening*. Partículas com raio maior que o raio crítico R_c crescem a custa da dissolução das partículas com raio menor que o raio crítico; C_a sendo a concentração de equilíbrio, C^* próximo ao equilíbrio e C'_a dentro do precipitado.

De acordo com o modelo matemático proposto por Lifshitz-Slyosov [37] e Wagner [38], a evolução de R_i , é dada por [32]:

$$\frac{dR_i}{dt} = \frac{2\epsilon}{RT} V_m^2 D_d c_\infty \frac{1}{R^*} \left(\frac{1}{R^*} - \frac{1}{R_i} \right) \quad (2.12)$$

onde V_m é o volume molar de uma fase precipitada, D_d é o coeficiente de difusão, c_∞ é a concentração de átomos do soluto na matriz no equilíbrio, e ϵ a energia da superfície interfacial, a dificuldade se encontra em conhecer os n parâmetros da Eq.(2.12) para descrever o sistema como um todo, diante da interação entre todas as partículas. As condições para descrever o sistema consistem em definir algumas condições como:

(i) o raio crítico R^* coincide com o raio médio $\langle R \rangle$;

(ii) independente da distribuição inicial das partículas $N(R,0)$ o sistema sempre tende a uma distribuição universal $N(R,t)$. O raio médio $\langle R \rangle(t)$, a concentração de átomos do soluto na matriz $c(t)$ e a densidade numérica dos agregados $n(t)$ são funções que dependem do tempo. A densidade numérica das partículas nos dá o número total de precipitados dentro do volume V .

O número total de precipitados é obtido integrando $N(R,t)$ em todo espaço dR , ou seja:

$$n(t) = \frac{1}{V} \int N(R,t) dR; \quad (2.13)$$

(iii) o raio médio $\langle R \rangle$ (ou $\langle R^* \rangle$), evolui com o tempo de acordo com uma função cúbica:

$$\langle R \rangle^3 - \langle R_i \rangle^3 = K(t - t_i), \quad (2.14)$$

sendo $\langle R_i \rangle^3$ o raio médio no tempo $t = t_i$ e K uma constante definida por:

$$K = \frac{8}{9} \left(\frac{\sigma}{RT} \right) V_m^2 D_d c_\infty ;$$

(iv) pelo fato da fração do precipitado permanecer constante, à medida que $\langle R \rangle$ aumenta com o tempo o número de partículas cai, a evolução do número de partículas é encontrado pela relação:

$$\frac{1}{N} - \frac{1}{N_0} = K'(t - t_0) \quad (2.15)$$

onde N e N_0 é o número de partículas no tempo t e t_0 e K' uma constante dependente de K e da fração total precipitada.

Capítulo 3

Técnicas de Caracterização

Esse capítulo tem por finalidade fazer uma breve descrição teórica das técnicas experimentais utilizadas no estudo de nanopartículas de Pb imersas nos vidros chumbo-borato.

Para realizar o estudo proposto foi utilizada como principal técnica de caracterização a técnica de SAXS, do inglês *Small Angle X-ray Scattering*. Por essa razão, será apresentada a teoria envolvida na técnica e de que forma através dela podemos chegar às informações necessárias para o estudo e caracterização de estruturas com dimensão nanométricas.

Para obter uma avaliação do sistema com mais clareza e entendimento também foram utilizadas outras técnicas experimentais, sendo elas: Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC). Essas técnicas serão brevemente abordadas, com suas principais características e forma de verificação experimental.

3.1 Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo - SAXS

Nessa seção será descrito o formalismo utilizado na aplicação da técnica de SAXS, e de que forma se pode relacionar seu resultado com os parâmetros de interesse para a análise da cinética de crescimento dos nanoagregados.

A teoria com maiores detalhes é descrita nas referências Guinier & Fournet [1955], Glatter & Kratky [1982], Feigin & Svergun [1987] e Svergun & Koch [2003]. Além da breve descrição teórica envolvida no espalhamento de raios X a baixo ângulo, será realizada uma curta abordagem do método numérico para a análise de dados. O experimento de SAXS que proporcionou o estudo proposto nessa dissertação, cujos resultados são mostrados no Capítulo 5, foi realizado na linha de luz SAXS2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

3.1.1 Descrição teórica envolvida no Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo

A técnica de análise estrutural por espalhamento de raios X a baixo ângulo nos fornece a possibilidade de se obter características estruturais de estruturas com dimensões coloidais (~1-100 nm) a partir da intensidade espalhada [23].

O espalhamento possui uma relação inversa entre o tamanho da partícula e o ângulo espalhado, e dado que o comprimento de onda de raios X utilizado é na ordem de angstroms, temos que as dimensões coloidais são grandes quando comparadas ao comprimento de onda dos raios X. Nessa situação, o resultado é um espalhamento em ângulos pequenos, por isso o nome dado à técnica (pois registra a intensidade de raios X espalhados em ângulos inferiores a 5°, tendo como limitação a instrumentação utilizada). Sendo assim, a técnica de SAXS pode ser usada em materiais sólidos ou líquidos, na investigação de nanoestruturas que compõe o mesmo.

Da interação da radiação com a matéria, temos como resultado as teorias de difração e espalhamento, ambas com a mesma fundamentação teórica. No entanto, dependendo do comprimento de onda em relação ao obstáculo que a mesma interage e a posição em que se coleta o resultado da interação, observamos diferentes padrões, e isso faz com que tenhamos uma abordagem com particularidades acerca de cada uma.

O fenômeno de espalhamento é observado quando os elétrons estão em ressonância com a frequência dos raios X incidente, e emitem ondas secundárias. Utilizando a descrição de ondas eletromagnéticas oscilantes no tempo com seus campos elétrico e magnético perpendiculares entre si, observa-se que quando essas ondas interagem com o elétron, o mesmo sofre uma aceleração ou desaceleração em torno da sua posição, causado pela onda incidente. Essa aceleração fará com que o elétron também emita radiação, ou seja, temos como resultado ondas espalhadas sem direção preferencial.

O espalhamento, resultante da interação da onda eletromagnética com o elétron, com o mesmo comprimento e frequência da onda incidente é conhecido como espalhamento elástico ou coerente, onde para tal temos ondas espalhadas em fase em relação a onda incidente. Esse espalhamento elástico é também conhecido como espalhamento Thomson.

A intensidade espalhada em função do ângulo de espalhamento 2θ , onde 2θ é o ângulo entre as direções da onda incidente e espalhada, em uma distância r do elétron é dada por [42]:

$$I = I_0 \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left(\frac{e^4}{m^2} \right) \left(\frac{1}{r^2} \right) \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (3.1)$$

onde I é a intensidade espalhada pelo elétron com carga elétrica e ($1,602 \times 10^{-19}$ C), m é a sua respectiva massa ($9,109 \times 10^{-31}$ kg), I_0 é a intensidade da radiação incidente, o termo $(1 + \cos^2 2\theta)/2$ é o fator de polarização de Lorentz, e $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ mkgC}^{-2}$ é a permeabilidade magnética do vácuo.

Podemos estender esse espalhamento proveniente de um único elétron para um arranjo com vários elétrons, como ocorre em um átomo, teremos mais de um centro espalhador. Nesse caso, para um átomo localizado numa posição \vec{r}_j atingido pela radiação incidente, o mesmo promoverá um espalhamento coerente resultante, que será o resultado da contribuição espalhada de cada elétron que constitui o átomo.

A amplitude espalhada por uma átomo na direção $2\theta = 0^\circ$ será a soma da amplitude espalhada por cada elétron do átomo, nesse caso todas as ondas estão em fase. Para a amplitude espalhada pelo átomo nas outras direções, elétrons situados em diferentes pontos no espaço, terão diferença de fase entre as ondas espalhadas pelos diferentes elétrons.

A amplitude espalhada em um dado sentido e direção do versor \hat{k} para um átomo é expressa como [25]:

$$A_j = A_e f_j e^{-i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}_j}, \quad (3.2)$$

sendo A_e a amplitude espalhada por um elétron quando atingido por uma radiação com mesma intensidade do feixe incidente no átomo, f_j é o fator de espalhamento atômico do átomo j , \vec{k}_0 é o vetor de onda no sentido do feixe incidente, e λ é o comprimento de onda da radiação incidente, como podemos ver na Figura 3.1a.

A amplitude de espalhamento pode ser escrita em função do vetor \vec{q} , que é conhecido como vetor de espalhamento, obtido da subtração do vetor \vec{k} e \vec{k}_0 . Da Figura 3.1b temos a construção geométrica representando a definição do módulo do vetor de espalhamento $|\vec{q}|$ e seu valor em módulo.

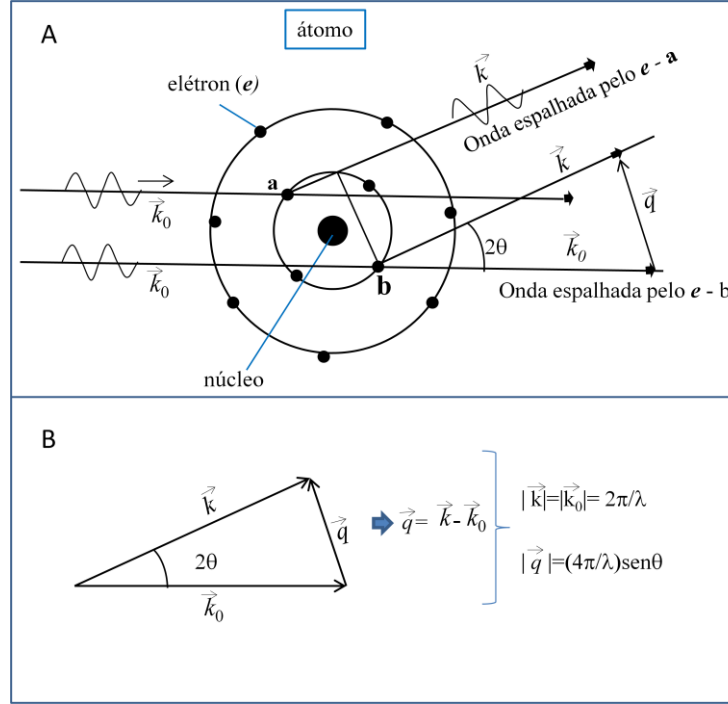


Figura 3.1: (A) Espalhamento de raios X por um átomo localizado na posição definida pelo vetor \vec{r}_j . (B) Construção geométrica mostrando que $|\vec{q}| = (4\pi/\lambda) \sin \theta$.

Para um sistema com N átomos discretamente localizados, a amplitude espalhada será descrita por [27]:

$$A(\vec{q}) = A_e(\vec{q}) \sum_j f_j(\vec{q}) e^{-\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \quad (3.3)$$

Experimentalmente a grandeza mensurável é a intensidade espalhada $I(\vec{q})$, e não a amplitude, dada por:

$$I(\vec{q}) = A(\vec{q}) \cdot A(\vec{q})^* = |A(\vec{q})|^2, \quad (3.4)$$

onde $A(\vec{q})^*$ é o complexo conjugado de $A(\vec{q})$.

A partir da relação dada pela referência [39] (Guinier, 1963- Pág.14), o fator de espalhamento atômico, f_j , do átomo j com n elétrons e fator de espalhamento f_e é dado por:

$$f_j = \sum_n f_e = \sum_n \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_n(\vec{r}) \frac{\sin qr}{qr} dr, \quad (3.5)$$

Para obter a relação acima foi considerado o ponto espalhador com uma simetria esférica e densidade eletrônica $\rho = \rho(r)$. O número atômico Z , com simetria esférica, pode ser obtido por:

$$Z = \sum_n \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_n(\vec{r}) dr . \quad (3.6)$$

Analisando as equações (3.5) e (3.6) para pequenos ângulos, f_j se aproxima de Z . Sendo assim, para os ângulos analisados na técnica de SAXS, o fator de espalhamento atômico poderá ser aproximado para $f_j(0)$, ou seja, para o número de elétrons do átomo j .

Utilizando desse artifício na equação (3.3), que descreve a amplitude de espalhamento de um sistema com N átomos, temos que a mesma sofre pequenas variações em relação à $f_j(\vec{q})$. Assim, $f_j(\vec{q})$ pode ser substituída por uma função contínua, representando o número de elétrons da partícula espalhadora, por unidade de volume: $\rho(\vec{r})dV$, onde $\rho(\vec{r})$ descreve como varia a densidade eletrônica em relação ao vetor posição \vec{r} . Com isso, a amplitude espalhada $A(\vec{q})$ por um volume V , região atingida pelo feixe primário, é adquirida através da expressão [25]:

$$A(\vec{q}) = A_e(\vec{q}) \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} dV . \quad (3.7)$$

Aplicando a equação (3.7) em (3.4), ficamos com:

$$I(\vec{q}) = I_e(\vec{q}) \int_V \int_V \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} dV_1 dV_2, \quad (3.8)$$

onde $I_e(\vec{q}) = A_e A_e^*$, é a intensidade espalhada por um elétron isolado. A intensidade $I(\vec{q})$ na Eq. (3.8) está expressa pela transformada de Fourier envolvendo somente a distância relativa, $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, para cada par de pontos \vec{r}_1 e \vec{r}_2 .

Da relação obtida na equação (3.1) temos que o fator de Lorentz possui dependência com o ângulo espalhado, e para ângulos pequenos, utilizados na técnica de SAXS, é tido aproximadamente como um fator unitário, ou seja, ficamos com:

$$\frac{[1 + \cos^2(2\theta)]}{2} \sim 1, \quad \longrightarrow \quad \text{Aplicando em (1) ficamos:}$$

$$I_e(\vec{q}) \approx I_e = I_0 \frac{1}{r_e^2} r_e^2. \quad (3.9)$$

onde r_e é o raio clássico do elétron, expresso por: $r_e^2 = (\mu_0/4\pi)^2 (e^4/m^2)$.

A equação (3.7) é matematicamente conhecida como a transformada de Fourier, onde expressa a solução de uma relação inversa, calculo de $\rho(\vec{r})$ através de $A(\vec{q})$. Essa relação nos traz a amplitude espalhada em função da transformada de Fourier \mathcal{F} da densidade eletrônica da partícula espalhadora, onde a transformada inversa de Fourier \mathcal{F}^{-1} nos equaciona $\rho(\vec{r})$ em função de $A(\vec{q})$ [27].

Matematicamente a integral de convolução, por exemplo, de duas funções $\phi(r)$ e $\psi(r)$, pode ser utilizada quando se está fazendo o uso da transformada de Fourier. Onde, essa integral é definida por:

$$\phi(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = \int \phi(\vec{u}) \psi(\vec{r} - \vec{u}) d\vec{u}$$

Para uma dimensão:

$$\phi(x) \psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \phi(y) \psi(x - y) dy$$

Como vimos na equação (3.4) a intensidade espalhada é igual ao módulo quadrático da amplitude. Utilizando as relações da transformada de Fourier e o produto de convolução, podemos escrever a intensidade espalhada como:

$$\begin{aligned} I(\vec{q}) &= |A(\vec{q})|^2 = A(\vec{q}) \times A(\vec{q})^* \\ &= \mathcal{F}(\rho(\vec{r})) \times \mathcal{F}(\rho(\vec{r}))^* \\ &= \mathcal{F}(\rho(\vec{r})) \times \mathcal{F}(\rho(-\vec{r})) \\ &= \int_V e^{(i\vec{q} \cdot \vec{r})} d\vec{r} \int_V \rho(\vec{r}') \rho(\vec{r}' + \vec{r}) d\vec{r}' \end{aligned}$$

Podemos, a partir de essa relação matemática reescrever a equação (3.8), utilizando a relação $\vec{r}_1 = \vec{r}_2 + \vec{r}$ e a equação (3.9), ficamos com $I(\vec{q})$ expresso por:

$$I(\vec{q}) = I_e \int_V \int_V \rho(\vec{r}_2) \rho(\vec{r}_2 + \vec{r}) e^{(i\vec{q} \cdot \vec{r})} dV dV_2, \quad (3.10)$$

Onde o produto de convolução é dado por $P(\vec{r})$ [23]:

$$P(\vec{r}) = \int_V \rho(\vec{r}') \rho(\vec{r}' + \vec{r}) dV', \quad (3.11)$$

$P(\vec{r})$ é conhecido como função de auto-correlação eletrônica, ou função de Petterson, e expressa a correlação entre as densidades medidas em quaisquer dois pontos separados por um vetor \vec{r}' . A intensidade então é expressa pela relação:

$$I(\vec{q}) = I_e \int_V P(\vec{r}) e^{(i\vec{q} \cdot \vec{r})} dV$$

3.1.1.1 Função de Correlação

Para obter os resultados desejados através do espalhamento, descrevemos a intensidade espalhada no espaço recíproco (espaço de \vec{q}), com dependência exclusiva do fator de estrutura do objeto expressa por $P(\vec{q})$. Aplicando a transformada de Fourier inversa em $I(\vec{q})$ temos $P(\vec{r})$, tendo assim a reciprocidade entre o espaço recíproco e direto [26].

A intensidade espalhada em pequenos ângulos é obtida através da média de $I(\vec{q})$ sobre o ângulo sólido no espaço recíproco. Colocando o espaço real em coordenadas polares (r, θ, ϕ ; $d\omega = \sin\theta d\theta d\phi$ é um elemento de ângulo sólido), ficamos com:

$$I(q) = (4\pi)^{-1} \int_{\Omega} I(\vec{q}) d\Omega \quad (3.12)$$

Aproximando I_e para um valor unitário, a partir da equação (3.10) ficamos com $I(q)$ expresso por:

$$I(q) = \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty \int_0^{4\pi} r^2 dr d\omega \int_0^{4\pi} P(\vec{r}) e^{(i\vec{q} \cdot \vec{r})} d\Omega \quad (3.13)$$

Para solucionar a equação (3.13) e obtermos a intensidade espalhada, podemos simplificar a expressão de $I(q)$. A primeira consideração é de que a partícula espalhadora apresenta uma intensidade espalhada estatisticamente isotrópica, possuindo o mesmo perfil em todo o cone de espalhamento, quando tomada uma média sobre seu volume.

Podemos então substituir as funções $P(\vec{r})$ e $e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}}$ pelas suas médias em todas as orientações possíveis do vetor \vec{r} . Sendo assim, temos que [23]:

$$\langle e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \rangle = \frac{\sin qr}{qr} \quad (3.14)$$

$$\gamma(r) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{4\pi} \int_V P(\vec{r}) d\omega = \langle \rho(\vec{r}) * \rho(-\vec{r}) \rangle_\omega \quad (3.15)$$

(a Eq. (3.15) é a auto-convolução média da distribuição de densidade de espalhamento) é a função de correlação da partícula, primeiro introduzida por Debye e Bueche [27], onde $d\omega = \sin\theta d\theta d\varphi$.

A intensidade espalhada que é dada na equação (3.10) será expressa por [26]:

$$I(q) = I_e V \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr, \quad (3.16)$$

Aplicando a transformada inversa na equação (3.16), chegamos à seguinte expressão:

$$\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2 V I_e} \int_0^\infty \frac{\sin(qr)}{qr} I(q) q^2 dq \quad (3.17)$$

Ambas as equações (3.16) e (3.17) possuem uma grande importância na teoria de espalhamento que serão abordados nesse trabalho. A função $\gamma(\vec{r})$ pode ser obtida diretamente da intensidade espalhada medida experimentalmente, trazendo assim informações de grande importância da estrutura (geometria e forma) das partículas espalhadoras.

Podemos considerar, sendo essa nossa segunda consideração a respeito da Eq.(3.13), a intensidade espalhada por um sistema onde não existe ordem a longo alcance, não havendo correlação em relação às variações de densidade eletrônica do volume irradiado. Com isso, da equação (3.15) (auto-convolução média) com dependência de \vec{r} , possui valor médio constante a longas distâncias, sendo essa igual ao quadrado da densidade eletrônica média. Então ficamos com $\gamma(r) = \langle \rho \rangle^2$, e dessa forma, temos que terá informação relevante em regiões onde $\langle \rho \rangle^2$ for diferente do valor constante final.

Para então descrever as flutuações das densidades eletrônicas é utilizado uma função $\eta = \rho_p - \rho_0$, que representa as flutuações na densidade eletrônica que serão responsáveis pelo espalhamento. Onde η descreve o contraste eletrônico, sendo ρ_p a densidade eletrônica da partícula e ρ_0 a densidade eletrônica do meio em que a partícula espalhadora está embebida.

A função de auto-correlação, dada pela equação (3.15), é então reescrita como a função de correlação entre as flutuações de densidade eletrônica, agora expressa por [26]:

$$\gamma(\vec{r}) = \int_V \eta(\vec{r}') \eta(\vec{r}' + \vec{r}) dV'. \quad (3.18)$$

onde $\gamma(0) = \langle \eta^2 \rangle$, e $\langle \eta^2 \rangle$ é o valor médio do quadrado das variações da densidade eletrônica.

Em uma análise com condições de contorno para $q = 0$ e $r = 0$, fazendo uso da série de MacLaurin, temos a aproximação $\frac{\text{sen}(qr)}{qr} \approx 1$ nas equações (3.16) e (3.17), e assim ficamos respectivamente com [26]:

$$I(0) = V \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma(r) dr \quad (3.19)$$

e

$$\gamma(0) = \frac{1}{2\pi^2 V I_e} \int_0^\infty I(q) q^2 dq, \quad (3.20)$$

Onde chegamos a duas relações importantes:

$$\gamma(0) = \langle \eta^2 \rangle = \frac{1}{2\pi^2 V I_e} Q, \quad (3.21)$$

em que Q é definida como a intensidade de SAXS integrada em todo o espaço recíproco, também conhecida como invariante, pois não é dependente dos detalhes da estrutura. Temos que Q é dado por [26]:

$$Q = \int_0^\infty q^2 I(q) dq \quad (3.22)$$

O “invariante” Q , expresso pela Eq. (3.22) acima, nos diz que mesmo se o sistema mostrar alterações no padrão de espalhamento (sofrer alteração na sua forma), o resultado da integral permanecerá com seu valor constante, onde podemos observar da equação (3.21) [26].

3.1.2 Nanopartículas imersas em matrizes homogêneas

Da teoria de SAXS estudada até agora consideramos que os centros espalhadores estavam imersos no vácuo. A partir dessa seção será descrita uma abordagem simples para analisar estruturas que estão imersas não no vácuo, mas em um meio (um solvente ou uma matriz qualquer), onde fazemos uso de um sistema composto por duas densidades eletrônicas, ρ_p e ρ_s , sendo ρ_p a densidade das partículas e ρ_s do meio na qual estão embebidas.

3.1.2.1 Função característica $\gamma_0(\vec{r})$ de uma partícula

Para o sistema descrito acima, solvente ou uma matriz qualquer + estruturas a ser analisada, a função correlação $\gamma(\vec{r})$ definida pela equação (3.15) pode ser reescrita como:

$$\gamma(r) = (\Delta\rho)^2 \gamma_0(\vec{r}) \quad (3.23)$$

em que $\Delta\rho = (\rho_p - \rho_s)$, sendo ρ_p a densidade eletrônica da partícula e ρ_s a densidade eletrônica do solvente, e $\gamma_0(\vec{r})$ é denominada como “função característica”. A função $\gamma_0(\vec{r})$ é dependente apenas da geometria (forma e tamanho) da partícula. Logo, $\gamma_0(\vec{r})$ é uma nova função de correlação, com valores que podem ser estimados.

Em um sistema constituído de um solvente com nanopartículas imersas no mesmo, temos que:

- (a) $\gamma_0(\vec{r}) = 0$, $r \geq D_{max}$, pois $\gamma_0(\vec{r})$ descreve a geometria da partícula e sendo D_{max} o valor do diâmetro máximo da nanopartícula, estaríamos localizado fora dela.
- (b) $\gamma_0(\vec{r})$ é uma função decrescente, com valor máximo igual a 1 em $\vec{r} = 0$.
- (c) O valor da integral de $\gamma_0(\vec{r})$ é igual ao volume V de partículas.

Para um sistema monodisperso (solução diluída com partículas idênticas), fazendo o uso das relações acima, as equações (3.16), (3.17), (3.19) e (3.20) podem ser reescritas da forma:

$$I(q) = I_e V (\Delta\rho)^2 \int_0^{D_{max}} 4\pi r^2 \gamma_0(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (3.24)$$

$$(\Delta\rho)^2 \gamma_0(r) = \frac{1}{2\pi^2 V I_e} \int_0^\infty \frac{\sin(qr)}{qr} I(q) q^2 dq \quad (3.25)$$

$$I(0) = V (\Delta\rho)^2 \int_0^{D_{max}} 4\pi r^2 \gamma_0(r) dr = V^2 (\Delta\rho)^2 \quad (3.26)$$

$$\gamma_0(0) = \frac{1}{2\pi^2 V I_e (\Delta\rho)^2} \int_0^\infty I(q) q^2 dq \quad (3.27)$$

Na equação (3.27) temos a expressão de $\gamma_0(0)$ e sabemos da definição (b) que γ_0 para $\vec{r} = 0$ é igual a 1. A equação (3.22), que expressa a intensidade integrada no espaço recíproco, se torna:

$$Q = \int_0^\infty q^2 I(q) dq = 8\pi^3 (\Delta\rho)^2 V \quad (3.28)$$

3.1.2.2 Frações de volume para o sistema de duas densidades eletrônicas

Para um sistema com um dado volume V ocupado por duas substâncias com densidades eletrônicas constantes, ou seja, temos um sistema com duas fases 1 e 2 de densidades eletrônicas ρ_1 e ρ_2 . Usando o volume ocupado por cada uma em V como φ_1 e φ_2 , temos que a densidade eletrônica média e a média do quadrado da flutuação serão dadas por [23]:

$$\langle \rho \rangle = \varphi_1 \rho_1 + \varphi_2 \rho_2 \quad \text{e} \quad \langle \eta^2 \rangle = \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2 \quad (3.29)$$

Utilizando da expressão $\varphi_2 = (1 - \varphi_1)$ na equação (3.29) e aplicando na equação (3.21), ficamos com:

$$\frac{Q}{V} = I_e (2\pi)^3 (\rho_1 - \rho_2) \varphi_1 (1 - \varphi_1), \quad (3.30)$$

Analisando a Eq.(3.30), vemos que a partir da integral da intensidade de SAXS no espaço recíproco podemos determinar a fração de volume ocupado φ_1 para um sistema composto de duas fases.

Das relações acima, a amplitude espalhada por uma partícula imersa em um meio de densidade ρ_2 constante é expressa por [27]:

$$A_1(\vec{q}) = A_e(\vec{q}) \int [\rho(\vec{r}) - \rho_2] e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} dV \quad (3.31)$$

Para uma partícula esférica, temos [27]:

$$A_1(q) = A_e(q) \frac{4\pi}{q} \int [\rho(r) - \rho_2] \sin(qr) r dr \quad (3.32)$$

e

$$I_1(q) = I_e(q) \frac{16\pi^2}{q^2} \left(\int [\rho(r) - \rho_2] \sin(qr) r dr \right)^2 \quad (3.33)$$

Para um conjunto de partículas que estão suficientemente afastadas umas das outras, onde possam ser desprezados os efeitos de interferência entre partículas, a intensidade total espalhada por um sistema constituído de n partículas é obtida fazendo uma somatória sobre todas as contribuições individuais de cada uma [27]:

$$I(\vec{q}) = \sum_i I_i(\vec{q}). \quad (3.34)$$

Em um sistema formado por partículas de mesma forma, mesma composição e com diferentes tamanhos, a intensidade será dada pela substituição da somatória por uma integral expressa por [27]:

$$I(q) = \int I(q, D) N(D) dD, \quad (3.35)$$

onde D é o parâmetro que representa o tamanho da partícula e $N(D)$ é uma função contínua que descreve o número de partículas com tamanho entre D e $D + dD$.

Se o sistema for constituído de partículas com densidade eletrônica ρ_p imersas num meio homogêneo com densidade eletrônica ρ_0 , a intensidade espalhada poderá ser escrita como (Cap.4 Svergun & L. A. Feigin, 1987):

$$I(q) = I_e(\rho_p - \rho_0)^2 \int v(D^2) F(q, D) N(D) dD, \quad (3.35)$$

onde $v(D)$ é o volume da partícula de tamanho D e $F(q, D)$ é fator de forma associado à partícula e é definido como sendo igual a 1 para $q = 0$.

Para partículas esféricas, D será representado pelo raio R da esfera com volume v , neste caso:

$$v(R) = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (3.36)$$

e $F(q, R)$ tem valor tabelado dado por [26]:

$$F(q, R) = \left[3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2 \quad (3.37)$$

Das relações (3.36) e (3.37), a Equação (3.35) pode ser escrita então como sendo [27, 40]:

$$I(q) = I_e (\rho_p - \rho_0)^2 \left(\frac{4\pi}{3} \right)^2 \int \left[\frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2 R^6 N(R) dR \quad (3.38)$$

Com a expressão dada pela equação (3.38), podemos através da intensidade de SAXS experimental obter a função $N(R)$, e a partir dela são determinados os parâmetros que caracterizam o sistema, sendo eles: a densidade numérica n (expressa pela equação 2.13), o raio médio $\langle R \rangle$ e a dispersão relativa em tamanho $\sigma_R / \langle R \rangle$ em função de $N(R)$, respectivamente expressos por:

$$\langle R \rangle = \frac{\int N(R) dR}{n} \quad (3.39)$$

$$\frac{\sigma}{\langle R \rangle} = \sqrt{\frac{\int (R - \langle R \rangle)^2 N(R) dR}{n}} / \langle R \rangle \quad (3.40)$$

3.1.3 Sistemas concentrados

Como vimos anteriormente para sistemas diluídos, onde as posições das estruturas espalhadoras não estão correlacionadas, a intensidade espalhada não depende da distribuição espacial, dado por $P(r)$, das estruturas espalhadoras. Sendo assim, para partículas com densidade eletrônica ρ_p imersas em uma solução com densidade eletrônica ρ_0 , a intensidade total de SAXS do sistema, no caso polidisperso em tamanho, dadas pelas equações (3.34) e (3.37) depende do contraste (variação da densidade eletrônica), da estrutura da partícula espalhadora (descrita pelo fator de forma $F(q, R)$), do volume das partículas, e da função distribuição de tamanhos.

Para sistemas concentrados o arranjo espacial das partículas diluídas em um solvente, ou matriz, passa a ser importante. A intensidade total espalhada por N partículas pode ser descrita pela expressão abaixo, onde se utiliza das equações (3.3) e (3.4):

$$I(\vec{q}) = \sum_i^N \sum_j^N f_i(\vec{q}) f_j(\vec{q}) e^{i \vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \quad (3.41)$$

sendo \vec{r}_i e \vec{r}_j os vetores que descrevem a posição das partículas. Separando os termos com $i=j$, e promediando no grupo de partículas, ficamos com:

$$\langle I(\vec{q}) \rangle = \langle \sum_i^N f_i^2(\vec{q}) \rangle + \langle \sum_{i,j \neq i} f_i^2(\vec{q}) f_j^2(\vec{q}) e^{\vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}} \rangle \quad (3.42)$$

Ou

$$\langle I(\vec{q}) \rangle = \langle N \rangle \langle f^2(\vec{q}) \rangle + \langle f(\vec{q}) \rangle^2 \langle \sum_{i \neq j} \sum e^{\vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}} \rangle \quad (3.43)$$

sendo $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$, e o valor médio $\langle N \rangle$ é escrito ao invés de N porque o número de átomos ou partículas pode flutuar, sendo essa uma expressão para a intensidade espalhada em função do vetor de espalhamento \vec{q} para uma caso geral. A partir da equação (3.43) vamos considerar N partículas idênticas e um sistema isotrópico (o arranjo dos átomos não depende da direção).

Para calcular o valor médio da dupla soma presente na equação (3.43) podemos fazer uso da média da função exponencial sobre todas as direções, dada pela equação (3.12), e fazer uso de uma função probabilidade p_{ij} . A função probabilidade nos fornecerá a probabilidade de se encontrar uma partícula em um elemento de volume dv_i com sua posição dada por \vec{r}_i e outra simultaneamente no elemento de volume dv_j com sua posição em \vec{r}_j . Ficamos com [26]:

$$\langle \sum_{i \neq j} \sum e^{\vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}} \rangle = \iint_V \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} p_{ij} dv_i dv_j \quad (3.44)$$

onde V é o volume total irradiado na amostra.

Temos que para calcular a probabilidade $p_{ij} dv_i dv_j$, onde temos dois eventos acontecendo, podemos obter através da multiplicação da probabilidade de ocorrência do primeiro evento pela probabilidade de ocorrência do segundo evento, onde a ocorrência do primeiro evento modifica a probabilidade do segundo.

Podemos partir do princípio que a probabilidade de ocorrência do primeiro evento é dada por: $(\langle N \rangle / V) dv_i$ - onde temos uma partícula ocupando o volume dv_i de $\langle N \rangle$ partículas em um volume total irradiado V . As outras partículas serão então um total de $\langle N \rangle - 1$ e estarão ocupando um volume dado por: $V - dv_i$.

Como segundo ponto, podemos utilizar o arranjo dessas partículas no volume V , temos que se os centros das partículas estão separados por uma distância r e se as partículas fossem

esferas com raio R essa distância de separação entre elas não poderia ser menor que $2R$. Essa restrição é então dada por uma função $G(\vec{r}_{ij})$, tal que se as partículas estão em posições R_i e R_j teremos $\vec{r}_{ij} = |R_i - R_j|$. Ficamos então com a seguinte igualdade [41]:

$$p_{ij} dv_i dv_j = \frac{\langle N \rangle}{V} dv_i \frac{\langle N \rangle - 1}{V - dv_i} G(\vec{r}_{ij}) dv_j \quad (3.45)$$

Da equação (3.45) vemos que dv_i pode ser desprezado frente a V , $V - dv_i \approx V$, e 1 pode ser desprezado em relação a $\langle N \rangle$, $\langle N \rangle - 1 \approx \langle N \rangle$. Sendo que, para simplificação o volume ocupado pelas partículas V pode ser substituído pelo volume médio ocupado por cada partícula: $v_p = V/\langle N \rangle$. Temos que a medida que r aumenta, que nos traz a separação entre os centro dos volumes dv_i e dv_j , a função $G(\vec{r}_{ij})$ tende a 1, pois não terão mais superposições entre as partículas e todas as posições passam a ser igualmente prováveis. Com o uso dessas relações na equação (3.45), a dupla somatória da equação (3.43) é então dada por:

$$\langle \sum_{i \neq j} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}} \rangle = \iint_V \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} p_{ij} dv_i dv_j = \iint_V \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} G(\vec{r}_{ij}) \frac{dv_i}{v_p} \frac{dv_j}{v_p} \quad (3.46)$$

Como a função $G(\vec{r}_{ij})$ tende a unidade quando r aumenta, o sistema total que descreve as N partículas é melhor caracterizado por uma função 1- $G(\vec{r}_{ij})$, onde para pequenos valores de r a função $G(\vec{r}_{ij})$ tende a zero. A partir disso, fazemos uso da relação: $G(\vec{r}_{ij}) = 1 - (1 - G(\vec{r}_{ij}))$ na equação (3.45). Ficamos então com a intensidade espalhada total, expressa pela equação (3.43), reescrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \langle I(\vec{q}) \rangle &= \langle N \rangle \langle f^2(\vec{q}) \rangle + \langle f(\vec{q}) \rangle^2 \iint_V \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \frac{dv_i}{v_p} \frac{dv_j}{v_p} \\ &\quad - \langle f(\vec{q}) \rangle^2 \iint_V (1 - G(\vec{r}_{ij})) \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \frac{dv_i}{v_p} \frac{dv_j}{v_p} \end{aligned} \quad (3.47)$$

onde a função $G(\vec{r}_{ij})$ é definida, para um sistema com partículas de raio R , com valores:

$$G(\vec{r}_{ij}) = 0 \quad \text{para } \vec{r}_{ij} < 2R$$

$$G(\vec{r}_{ij}) = 1 \quad \text{para } \vec{r}_{ij} \geq 2R$$

Fazendo uma análise dos termos integrais da equação (3.47):

Temos que o primeiro termo integral pode ser considerado como a intensidade espalhada por uma única partícula com volume V , onde isso pode ser interpretado com o uso das equações (3.3) e (3.7), frente ao espalhamento total gerado pelas $\langle N \rangle$ partículas esse termo é então desconsiderado.

Para o segundo termo integral da equação podemos primeiro integrar em relação a dv_j , $\int_V \left(1 - G(\vec{r}_{ij})\right) \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \frac{dv_j}{v_p}$, onde $G(\vec{r}_{ij})$ tende rapidamente a zero com o aumento de r , podemos então escrever essa integral da forma:

$$\int_0^\infty 4\pi \left(1 - G(\vec{r}_{ij})\right) \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} r^2 dr$$

Agora para uma integração em relação às coordenadas " i^s " precisamos acrescentar a integral $\int_V \frac{dv_i}{v_p}$ na integração anterior em respeito às coordenadas " j^s ", onde, como utilizado anteriormente $v_p = V/\langle N \rangle$, faz com que a integração na coordenada com respeito a i se torne igual a $\langle N \rangle$.

Finalmente ficamos com a intensidade total sendo expressa por:

$$I(\vec{q}) = \langle N \rangle \left\{ \langle f^2(\vec{q}) \rangle - \frac{\langle f(\vec{q}) \rangle^2}{v_p} \int_0^\infty \left(1 - G(r)\right) \frac{\sin(qr)}{qr} 4\pi r^2 dr \right\} \quad (3.48)$$

Para o espalhamento de uma partícula ou átomo, podemos aproximar a amplitude espalhada como sendo esfericamente simétrica. Assim, temos que $\langle f^2(\vec{q}) \rangle = \langle f(\vec{q}) \rangle^2$, logo a equação (3.48) pode ser escrita da seguinte forma:

$$I(q) = NF^2(q) \left\{ 1 - \frac{1}{v_p} \int_0^\infty \left(1 - G(r)\right) \frac{\sin(qr)}{qr} 4\pi r^2 dr \right\} \quad (3.49)$$

onde $F^2(q)$ representa a intensidade de espalhamento da partícula, já visto nesse capítulo, ou também conhecida como fator de forma da partícula, dada pela equação (3.37) para uma partícula esférica. A equação (3.49) expressa a intensidade espalhada pelo sistema como dependente do fator de forma e também dependente do arranjo espacial do sistema. Podemos assim descrever a intensidade por funções que representam $G(r)$ e $F^2(q)$.

Da equação (3.49), o primeiro termo corresponde à intensidade espalhada por cada partícula, dependendo somente da estrutura da partícula, o segundo termo depende do volume disponível para cada partícula. Temos que $G(r)$ também depende do volume que a partícula ocupa v_p , e expressa a correlação entre as intensidades espalhadas por diferentes partículas (termo de interferência entre as intensidades espalhadas).

Para os casos onde o volume total irradiado V é muito maior do que o volume médio ocupado pelas partículas, nesse caso v_p (volume ocupado pela partícula) é muito pequeno frente ao volume total irradiado, $G(r) \rightarrow 1$ e o segundo termo que descreve $I(q)$ é desprezível frente ao primeiro. Nestes casos a interação interpartículas pode ser desprezada e a intensidade é então dada pelas expressões descritas na seção anterior.

Para sistemas com arranjo espacial com certa probabilidade de repetição, sendo essas mais prováveis em sistemas concentrados, onde o volume ocupado pelas partículas frente a V não é desprezível, o segundo termo torna-se considerável na intensidade total. Devido a dependência da função G com v_p uma descrição rigorosa do sistema é formalmente difícil, isso faz com que sistemas concentrados tenham uma descrição da função de interferência de forma aproximada.

Normalmente a equação (3.49), para um conjunto de partículas com mesma forma e tamanho, é descrita como [27]:

$$I(q) = \langle N \rangle F(q) \times S(q) \quad (3.50)$$

onde $F(q)$ é o fator de forma normalizado da partícula e $S(q)$ é o fator de estrutura do sistema, relacionado com a interação espacial entre as partículas. Sendo que $S(q)$ é expresso por:

$$S(q) = 1 + \frac{\langle N \rangle^2 \langle f(\vec{q}) \rangle^2}{V \langle f^2(\vec{q}) \rangle} \int_0^\infty (1 - G(r)) \frac{\sin(qr)}{qr} 4\pi r^2 dr \quad (3.51)$$

Na Figura 3.2 vemos a intensidade espalhada para um sistema onde há a interferência entre as intensidades espalhadas pelas partículas, nesse caso o segundo termo da expressão (3.49) não é desprezível. O perfil das funções $F(q)$ e $S(q)$ para diferentes valores do módulo do vetor de espalhamento q são também demonstradas. Vemos que $I(q)$ sofre uma diminuição para pequenos valores de q quando comparada com a função que descreve a estrutura da partícula espalhadora $F^2(q)$.

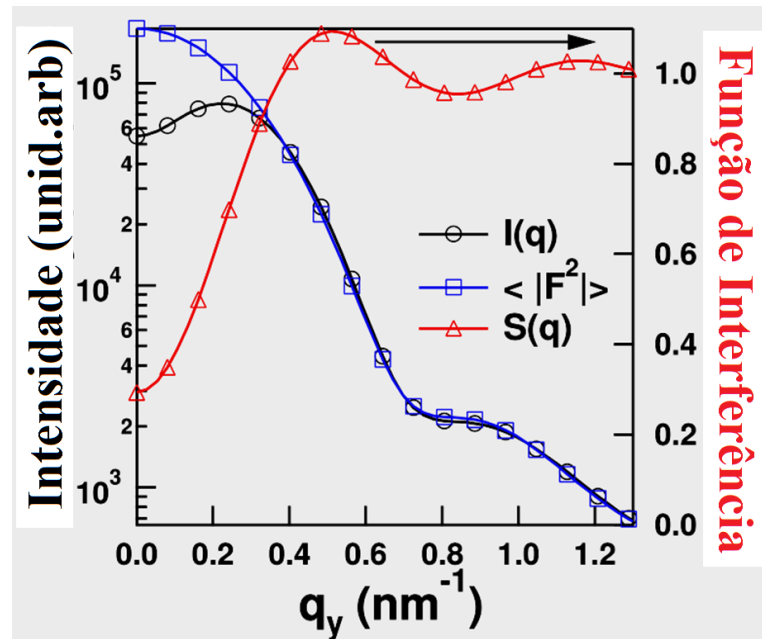


Figura 3.2: Perfil da intensidade espalhada em pequenos ângulos para um sistema concentrado, representada pela linha preta. Na linha azul vemos o perfil do fator de estrutura $\langle F^2(q) \rangle$, sendo que ele o que descreve a intensidade espalhada para um sistema diluído onde não há interferência entre intensidades espalhadas por cada partícula. Na linha vermelha vemos o perfil da função de interferência $S(q)$. Figura extraída da apresentação educacional, Técnicas experimentais com luz síncrotron, G. Kellermann, 2009.

Os efeitos de interferência, sendo eles observados no perfil de intensidade espalhada em pequenos ângulos, podem gerar alguns padrões na intensidade total, que de forma geral e qualitativa podemos fazer as seguintes considerações:

- (i) Com o aumento da concentração das partículas espalhadoras na solução os efeitos de interferência são mais evidentes, e contribuem de forma considerável na intensidade total.
- (ii) Sendo que a sua contribuição maior está em pequenos valores do módulo do vetor de espalhamento q , para valores de q maiores a função $\sin(qr)$ oscila rapidamente e a integral da equação (3.51) tende a zero.
- (iii) Esse efeito então, mostrado na Figura (3.2), normalmente faz com que em $q \rightarrow 0$ a intensidade espalhada sofra uma diminuição.

3.1.3.1 Aproximação Monodispersa Local (LMA)

Pedersen em 1994 propôs uma descrição teórica para um sistema real onde se observava interferência das intensidades espalhadas pelas partículas, porém nesse sistema não se tem uma grande concentração de partículas em todo o volume [42].

O volume total irradiado, responsável pela intensidade espalhada total, é dividido em subsistemas. Nesses subsistemas há certa correlação espacial entre as partículas espalhadoras que localmente são monodispersas, por isso a nomeação dessa descrição: Aproximação Monodispersa Local. Logo, nesse modelo o sistema, que irá resultar na intensidade de SAXS total, é dividido em subsistemas não correlacionados onde as nanopartículas são monodispersas. A intensidade total é a soma das intensidades de cada subsistema.

A intensidade total espalhada é então descrita pela equação (3.38) com contribuição do fator de estrutura $S(q)$, que trará a interferência das intensidades espalhadas, como visto nas equações (3.48), (3.49), (3.51).

Para descrever a função de interferência desse modelo descrito por Pedersen, o autor utiliza-se da função de interferência $S(q, R_{HS}(R))$ obtida da aproximação de Perkus-Yevick, dada por [43]:

$$S(q, R_{HS}) = \left[(1 + 24\eta_{HS}G(R_{HS}q)/(R_{HS}q)) \right]^{-1} \quad (3.52)$$

onde η_{HS} é a chamada fração de volume de esfera dura [48] e a função $G(R_{HS}q)$ é expressa por:

$$\begin{aligned} G(R_{HS}q) = & \alpha[\sin(R_{HS}q) - R_{HS}q\cos(R_{HS}q)]/(R_{HS}q)^2 \\ & + \beta[2R_{HS}q\sin(R_{HS}q) + (2 - R_{HS}q^2)\cos(R_{HS}q) - 2]/R_{HS}q^3 \\ & + \gamma\{-R_{HS}q^4\cos(R_{HS}q) \\ & + 4[(3R_{HS}q^2 - 6)\cos(R_{HS}q) + (R_{HS}q^3 - 6R_{HS}q)\sin(R_{HS}q) + 6]\}/R_{HS}q^5 \end{aligned}$$

Onde as constantes α , β e γ são dadas por:

$$\alpha = (1 + 2\eta_{HS})^2 / (1 - \eta_{HS})^4$$

$$\beta = -6\eta_{HS}(1 + \eta_{HS}/2)^2 / (1 - \eta_{HS})^2$$

$$\gamma = \eta_{HS} \alpha / 2$$

R_{HS} está relacionado com a distância média $2R_{HS}$ de separação entre as nanopartículas. Se não existe nenhuma interação entre as nanopartículas em alta concentração (como ocorre, com um sistema denso de partículas não carregadas em solução líquida) R_{HS} é igual ao raio das nanopartículas. Para o caso do sistema aqui estudado é esperado que R_{HS} seja dado por uma função do tipo cR onde c é uma constante e R é o raio real das nanopartículas. A constante c (com $c > 1$) é usada para levar em conta o fato de que a região de depleção em torno da nanopartícula deve ser proporcional ao seu tamanho. Nesse caso, a fração em volume real das NPs ϕ está relacionado com η_{HS} através de $\phi = \eta_{HS}/c^3$. A Figura 3.3 abaixo mostra um esquema do modelo aqui descrito.

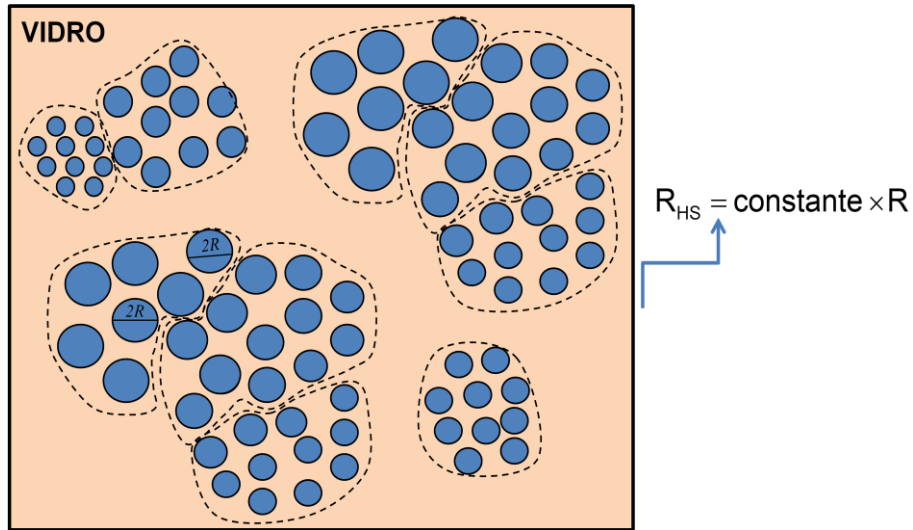


Figura 3.3: Esquema representando o modelo adotado para descrever a intensidade espalhada, do sistema vidro+nanopartículas, descrito por uma aproximação localmente monodispersa. Em diferentes regiões do vidro se tem arranjos como uma dada distância, onde localmente não se observa dispersão em tamanho. Esse arranjo causa uma diminuição na intensidade para pequenos valores de q , que será descrita pelo fator de estrutura $S(R_{HS}, q)$.

Logo, assumindo o modelo de intensidade espalhada I pelas partículas, como descrito acima, com dependência com o fator de estrutura, I é dada pela equação (3.53), abaixo:

$$I = \Delta \rho^2 \int_0^\infty P(q, R) v^2(R) S(q, R_{HS}(R)) N(R) dR \quad (3.53)$$

sendo então: $S(q, R_{HS}(R))$ determinado a partir da equação (3.52), $F(q, R)$ obtido pela equação (3.37) e $N(R)$ uma função que descreve a distribuição dos raios das partículas que compõe os subsistemas, $\Delta\rho$ a variação de densidade eletrônica do sistemas total (nanoestruturas + solução ou matriz) e v o volume da partícula.

3.1.4 Absorção de Raios X

Quando a onda eletromagnética com comprimento de onda na faixa dos raios X interage com a matéria é parcialmente transmitida e parcialmente absorvida. Da literatura temos que as experiências mostram uma absorção do feixe de raios X proporcional à distância x que a radiação atravessou em uma substância qualquer, sendo essa uma substância homogênea, temos uma diminuição na intensidade I ao atravessar a amostra é dada por [44]:

$$-\frac{dI}{I} = \mu dx \quad (3.54)$$

onde μ é conhecido como coeficiente de absorção linear, que depende da substância e energia dos raios X incidente. Ao integrarmos a equação acima, podemos então escrever a intensidade que atravessa a amostra como sendo:

$$I_t = I_0 e^{-\mu x} \quad (3.55)$$

O coeficiente linear depende da substância, sendo proporcional a densidade ρ da substância, a equação (3.55) pode então ser reescrita da forma [45]:

$$I_t = I_0 e^{-(\mu/\rho)\rho x} \quad (3.56)$$

A relação $\frac{\mu}{\rho}$ é também conhecida como coeficiente de absorção de massa. Temos que essa absorção pode sofrer descontinuidades, sendo essas próximas à borda de absorção do elemento. Para um sistema onde não se altera a densidade, mas há uma variação da energia dos fótons que interagem com a amostra o coeficiente de absorção de massa é dado em função da energia do fóton incidente:

$$\mu(E) = \frac{1}{\rho x \ln(T)} \quad (3.57)$$

onde T é a transmissão, dada pela razão entre a intensidade do feixe transmitido I_t pela intensidade do feixe incidente, I_0 , : $T = \frac{I_t}{I_0} = e^{-(\mu/\rho)\rho x}$.

3.1.5 Espalhamento Anômalo de Raios X a Baixo Ângulo- ASAXS

Das equações (3.5) e (3.6) vimos que para pequenos ângulos, sendo esses observados na técnica de SAXS, o fator de espalhamento atômico é proporcional ao número de elétrons que compõe o átomo. Na equação (3.6) o fator de espalhamento atômico é dado pela transformada de Fourier da função densidade eletrônica do átomo, sendo essa quando a energia do fóton que interagem com o átomo é muito superior àquelas correspondentes às bordas de absorção do mesmo.

Na Figura 3.4 vemos as curvas do fator de espalhamento atômico f_0 , para energias longe da borda de absorção, em função de $\sin\theta/\lambda$, são mostrados curvas para átomos com número atômico Z entre 1 e 92. Vemos que à medida que $\sin\theta/\lambda \rightarrow 0$ temos $f_0 \rightarrow Z$, para um aumento de $\sin\theta/\lambda$ observamos uma contínua diminuição de f_0 dada pelo aumento na diferença de fase das ondas espalhadas pelo átomo.

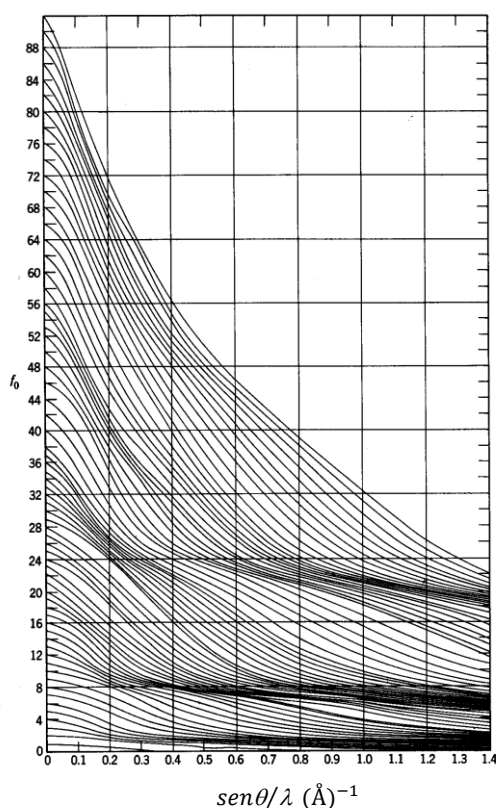


Figura 3.4: Curvas do fator de espalhamento atômico, em energias longe das bordas de absorção, para átomos com número atômico Z entre 1 e 92. Vemos que para $\text{sen}\theta/\lambda = 0$ f_0 é igual ao número atômico Z do átomo. A medida em a razão $\text{sen}\theta/\lambda$ aumenta f_0 diminui. Figura extraída da referência [46].

Convencionalmente as medidas de SAXS são realizadas usando-se uma única energia. Nesse caso as informações obtidas não permitem determinar a natureza (constituição química) das amostras. Por outro lado, sabe-se que se são utilizados fótons com energias próximos a borda de absorção de um dado elemento químico presente na amostra, a intensidade devido a este elemento sofre uma diminuição. Essa redução na intensidade é mais significativa na medida em que a energia dos fótons se aproxima da energia da borda de absorção. Isso ocorre porque o fator de espalhamento atômico f é uma função da energia. A técnica que explora a determinação estrutural fazendo uso desse efeito é chamada de ASAXS do inglês: *anomalous small-angle x-ray scattering*. Uma descrição detalhada da técnica pode ser encontrada em [46, 46].

Sendo assim, no caso de não estarmos longe da borda de absorção de um dado átomo espalhador, precisamos fazer uso dos fatores de correção para descrever o fator de espalhamento atômico. Os fatores de correção estarão ligados a absorção dos fótons incidentes, e o fator de espalhamento atômico, de forma geral, passam a ser descrito por [27]:

$$f(\vec{q}, E) = f_0(\vec{q}) + f'(\vec{q}, E) + if''(\vec{q}, E) \quad (3.58)$$

Sendo f' e if'' conhecidos como fatores de correção do fator de espalhamento do átomo f_0 . Esses fatores são de grande importância no espalhamento quando estamos próximos das bordas de absorção, sendo dados em número de elétrons e estão relacionados com a diminuição da capacidade do átomo de espalhar e também com a fluorescência de raios X emitido após a absorção. Da equação (3.58) temos que $f(\vec{q}, E)$ é uma função complexa que pode sofrer grandes variações em função da energia E dos fótons.

As funções f' e f'' estão relacionadas através da equação de Kramers-Kroning, que é dada por [27]:

$$f'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' f''(\omega') d\omega'}{\omega^2 - \omega'^2} \quad (3.59)$$

onde: $\omega = 2\pi\nu$, sendo que ω possui a seguinte relação de igualdade com a energia: $E = h\nu = \hbar\omega$.

Na Figura (3.5) apresenta um esquema de como varia os fatores de correção f' e f'' próximo de uma energia E_k , energia de absorção da camada K do átomo.

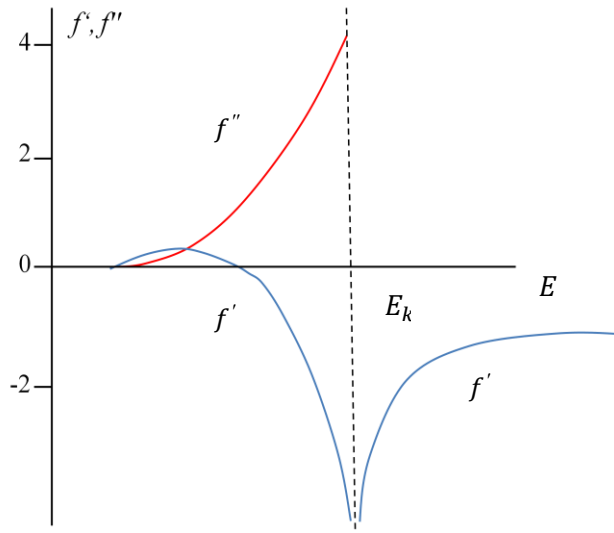


Figura 3.5: Partes reais e imaginárias do espalhamento anômalo de raios X, temos que f' é um número negativo, mostrando que esse fator de correção descreve a diminuição da capacidade do átomo de espalhar próximo a borda de absorção. O fator f'' está relacionado à absorção e fluorescência de raios X.

Valores de f'' da banda de absorção de um elemento são normalmente experimentalmente medidos. Para tal obtenção experimental faz-se o uso da relação entre f'' e o coeficiente de absorção de massa $\frac{\mu}{\rho}$, visto na seção anterior, que é dado por [27]:

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{2N_A}{A} \lambda r_0 f'' \quad (3.60)$$

sendo que: N_A é o número de Avogadro, A é a massa atômica do átomo em ressonância, e r_0 o raio clássico do elétron.

Com isso, temos que o espalhamento anômalo de raios X pode ser utilizado para o estudo da composição química de uma partícula espalhadora. As bandas de absorção dos elementos químicos são conhecidas da literatura, com esse dado, é então possível variar a energia dos fótons incidentes e a partir da intensidade espalhada a baixo ângulo obter uma concordância do valor teórico conhecido e esperado para tal elemento.

Como por exemplo, o estudo da composição de nanopartículas imersas em um material macroscópico como o vidro. Assim, se a concentração de átomos do referido elemento nas NPs é diferente da sua concentração na matriz, é esperada uma variação na intensidade espalhada que pode ser calculada desde que se conheça a composição das diversas fases (da matriz e nanopartículas) e a dependência do fator de espalhamento atômico do elemento com a energia.

Os valores de $f'(E)$ para átomos isolados podem ser encontrados em tabelas. Por outro lado, para o caso de átomos ligados, os valores de $f'(E)$ podem diferir significativamente dos valores tabelados para os átomos livres. Com isso, para átomos formando ligações químicas a função $f'(E)$ precisa ser determinada experimentalmente. Uma descrição detalhada desse procedimento pode ser encontrada em [46].

Para um sistema formado por partículas esféricas homogêneas embebidas numa matriz também homogênea, a intensidade de SAXS pode ser escrita como:

$$I(q) = [c_p f_p(E) - c_v f_v(E)]^2 \left(\frac{4}{3} \pi \right)^2 \int N(R) R^3 F(q, R) dR \quad (3.61)$$

onde $F(q, R)$ é o fator de forma associado ao espalhamento de uma partícula esférica de raio R , $N(R)$ é a função que descreve o número de partículas com raio entre R e $R+dR$, c_p e f_p

são a concentração e fator espalhamento atômico do elemento que forma as partículas e c_v e f_v a concentração e o fator de espalhamento atômico médio dos átomos na matriz. É importante lembrar que f_b e f_v são função da energia dos fótons.

3.1.6 Regiões da curva de intensidade de SAXS

Ao estudarmos o espalhamento de uma partícula imersa em uma matriz com densidade eletrônica constante, formamos um sistema total com duas fases bem definidas. A partir dessa configuração podemos analisar diferentes regiões da curva de espalhamento com limites de $q \rightarrow 0$ e $q \rightarrow \infty$, que trazem informações dimensionais e estruturais da partícula espalhadora.

O vetor de espalhamento \vec{q} , ou vetor de transferência de momento, está diretamente ligado à estrutura espalhadora. Essa dependência traz o interesse em estudos de seus limites na curva de SAXS.

3.1.6.1 Região de q pequenos - Lei de Guinier

Para a região inicial da curva de espalhamento, onde se observam os pequenos valores de q , no caso de estarmos estudando um sistema em que se aplicam as condições dadas na seção 3.1.1.1, Guinier mostrou que expandindo a função $\sin(qr)/qr$ em torno de $q \rightarrow 0$ podemos determinar o raio de giro R_g , correspondente a distância média quadrática dos elétrons da partícula ao redor do centro de sua densidade eletrônica.

Para chegar à expressão que descreve a intensidade espalhada nessa região, usa-se a série de MacLaurin para a função $\frac{\sin(qr)}{qr}$, logo:

$$\frac{\sin(qr)}{qr} = 1 - \frac{(qr)^2}{3!} + \dots \quad (3.62)$$

Utilizando apenas os dois primeiros termos da série, e aplicando na equação (3.16), ficamos com:

$$I(\vec{q}) = I_e V \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma(r) dr \left[1 - \frac{(qr)^2}{3!} \right] \quad (3.63)$$

Para um sistema monodisperso com n partículas, a intensidade espalhada será n vezes a contribuição de cada partícula espalhadora, e usando a expressão $I_0 = I_e V \int_V 4\pi r^2 \gamma(r) dr$ na Eq. (3.63), ficamos com a intensidade espalha em função de q , dada por:

$$I(q) = I_0 \left[1 - \frac{q^2 R_G^2}{3} \right] ; \quad q \rightarrow 0 \quad (3.64)$$

Onde R_G é definido como sendo [27]:

$$R_G^2 = \frac{1}{2} \frac{\int_V r^4 \gamma(r)}{\int_V r^2 \gamma(r)} \quad (3.65)$$

Analisando o termo entre colchetes da Eq.(3.64), observamos que o mesmo pode ser substituído pela função $\exp(-\frac{q^2 R_G^2}{3})$ na série de McLaurin. Sendo assim, temos que:

$$I(q) = I_0 \exp\left(-\frac{q^2 R_G^2}{3}\right) ; \quad q \rightarrow 0 \quad (3.66)$$

A equação (3.66) é conhecida como Lei de Guinier, e como já citado acima, o raio de giro da partícula R_G possui conceito similar ao raio de inércia na mecânica clássica, utilizando o contraste de densidade eletrônica ao invés de utilizar a densidade de massa.

Podemos fazer uso da Eq. (3.66) para obter o R_g da partícula espalhadora através da intensidade experimental coletada. Aplicando a função logaritmo natural (\ln) em ambos os lados da equação (3.66), ficamos com:

$$\ln I(q) = \ln I_0 - \frac{(q^2 R_G^2)}{3} \quad (3.67)$$

Ao construir um gráfico de $\ln I(q) \times q^2$ e ajustar uma reta para pequenos valores de q , podemos encontrar o valor do R_g através do coeficiente angular dessa reta.

As deduções acima foram feitas para um sistema monodisperso. Entretanto, em um sistema de mesma forma, porém com certa distribuição de tamanhos, a Lei de Guinier também é válida. Assim, teremos como resultado o raio de giro médio das partículas, utilizando o mesmo raciocínio acima, no entanto, agora fazendo uso da função $N(D)$ que

descreve a variação em tamanho das partículas. Chegamos à expressão do *raio de giro médio de Guinier*, dado por [25]:

$$R_G^2 = \frac{\int [N_e(D)]^2 R_g^2 N(D) dD}{\int [N_e(D)]^2 N(D) dD}. \quad (3.68)$$

Essa relação é muito útil para a análise de muitos sistemas, pois ajuda a estimar o raio da partícula espalhadora. Em casos onde se sabe a forma geométrica dos corpos espalhadores, os raios de giro possuem expressões analíticas já tabeladas que podem ser encontradas em muitos livros de espalhamento a baixo ângulo (citados no início desse capítulo).

Fazendo o uso das seguintes condições na equação (3.68): (i) as partículas têm densidade eletrônica constante ρ_p e estão imersas em um meio de densidade ρ_0 ; e (ii) o número efetivo de elétrons que contribuem para o espalhamento N_e é dado por: $N_e = (\rho_p - \rho_0)v(R)$, onde $v(R)$ é o volume da partícula com tamanho R , teremos uma expressão para o raio de giro de um sistema com uma dada dispersão em tamanho.

Para partículas esféricas, $v(R) = \frac{4}{3}\pi R^3$, e utilizando os valores já tabelados para o raio de giro de uma esfera temos: $R_g = (3/5)R^2$ [25]. O *raio de giro médio de Guinier* pode ser obtido pela expressão:

$$R_G^2 = \frac{3 \int R^8 N(R) dR}{5 \int R^6 N(R) dR}, \quad (3.69)$$

onde $N(R)$ descreve o número de partículas esféricas com raio entre R e $R+dR$.

Para usar a teoria proposta por Guinier, de modo a estimar R_g , é preciso lembrar de que a mesma só é válida para pequenos valores de q [25].

3.1.6.2 Região para altos valores de q - Lei de Porod

Em sistemas onde se tem uma interface bem definida entre as duas fases, com suas respectivas densidade eletrônicas constantes, podemos fazer a seguinte aproximação para a função de correlação $\gamma(r)$ [27] nas regiões em que q possui valores maiores:

$$\gamma(r) = \eta^2 \left(1 - \frac{Sr}{4V\varphi_1\varphi_2} + \dots \right), \quad (r \rightarrow 0) \quad (3.70)$$

Na equação, temos que S/V é a superfície de interface por unidade de volume da amostra. Aplicando na equação (3.24), os dois primeiros termos da série da equação (3.70), a intensidade espalhada será dada por:

$$I(\vec{q}) = I_e V \varphi_1 \varphi_2 (\Delta\rho)^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 \left(1 - \frac{Sr}{4V\varphi_1\varphi_2} + \dots\right) \frac{\sin(qr)}{qr} dr, \quad (r \rightarrow 0) \quad (3.71)$$

Resolvendo a integral acima, chegamos na expressão aproximada [25]:

$$I(q) \approx 2\pi I_e \frac{(\Delta\rho)^2 S}{q^4} \quad (q \rightarrow \infty) \quad (3.72)$$

onde S é a superfície total da interface irradiada pelo feixe de raios X incidente. Essa equação é conhecida como Lei de Porod, e é válida para sistemas mono e polidispersos [27].

Na expressão temos que: o produto da intensidade espalhada pelo módulo do vetor de espalhamento a quarta potência é uma constante, que depende apenas da diferença de densidade eletrônicas das fases. Essa constante é conhecida como constante de Porod, expressa por:

$$C = I(q)q^4 = 2\pi I_e (\Delta\rho)^2 S \quad (3.73)$$

Através da Eq. (3.73), podemos utilizar a curva de espalhamento experimental para obter C , e a partir da região linear do gráfico $I(q) \times 1/q^4$, tomada para altos ângulos, podemos encontrar através do coeficiente angular a área da superfície da interface entre matriz e partícula.

3.2 Microscopia eletrônica de Transmissão – TEM

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão -TEM (do inglês: *Transmission Electron Microscopy*) nos permite a visualização e caracterização de estruturas que não são vistas sem o uso de aparatos auxiliares, ou seja, a “olho nu”. Com o uso da técnica de TEM é possível obter dados como a forma e estrutura (cristalina ou amorfa) das nanopartículas.

Para descrever o processo de obtenção da imagem final (resultado desejado), separaremos o processo em duas partes: (i) interação do elétron incidente com o átomo do objeto a ser estudado (elétron – alvo); (ii) processo de captação dos sinais ocorridos na interação da fonte de excitação e a amostra, para obter a imagem final.

A microscopia eletrônica utiliza como fonte de interação com a amostra os elétrons, tendo assim uma melhor resolução, quando comparado, por exemplo, com o microscópio ótico que utiliza a luz como fonte de interação.

Da interação dos elétrons com a amostra temos excitações, causando sinais diversos. Alguns desses sinais, gerados da interação elétron – alvo, serão emitidos do mesmo lado da amostra onde se encontra a fonte de excitação e outros sinais serão emitidos do lado oposto, sendo esses denominados sinais transmitidos. Na análise dos sinais transmitidos temos a técnica denominada Microscopia Eletrônica de Transmissão, sendo que a imagem de microscopia eletrônica formada nos fornece informações estruturais da amostra no contraste observado. A Figura (3.6) mostra um esquema da interação da fonte de excitação e da captura do sinal da interação.

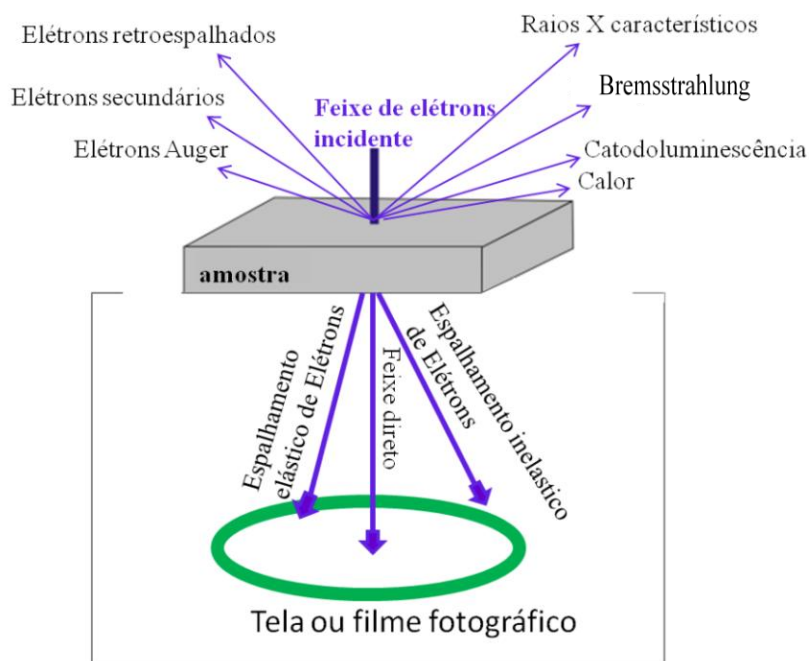


Figura 3.6: Principais sinais emitidos como resultado da interação entre o feixe de elétrons e a amostra. Os sinais transmitidos irão formar a imagem resultante de TEM.

O Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM) é composto de uma fonte de emissão de elétrons, podendo ser obtidos por emissão termiônica. Geralmente utiliza-se um filamento de tungstênio que é aquecido a uma temperatura de 2800 K durante a operação, sendo que nessa temperatura elevada os elétrons possuem uma energia cinética que ultrapassa a barreira de energia superficial, podendo assim deixar o filamento (arranjo conhecido como canhão de elétrons) [47].

Os elétrons emitidos ficam sujeitos a uma diferença de potencial entre o filamento e o ânodo, provocando uma aceleração. Esse processo de aceleração dos elétrons ocorre em um cilindro (coluna eletrônica) a alto vácuo, evitando a interação do feixe de elétrons com uma camada de ar. O alto vácuo faz com que os elétrons acelerados não sofram perda de energia e tenham uma boa eficiência para atravessar a amostra.

Em 1926, Bush observou que o campo magnético formado no centro de um solenoide causava mudança na direção de propagação de um feixe de elétrons, e que a equação convencional de lentes ópticas poderia ser usada para explicar essa alteração na direção [48]. Na coluna eletrônica temos lentes eletromagnéticas, que desempenham o papel de condensar e focalizar o feixe após ser acelerado ao passar por uma diferença de potencial. As lentes são: lente condensadora, lente objetiva e lente projetora.

As funções das lentes são: (i) lente condensadora: localizada logo abaixo do “canhão de elétrons”, tem como função reduzir o feixe de elétrons e focalizá-lo para o tamanho desejado na interação com a amostra; (ii) lente objetiva: focaliza o feixe que passa pela amostra a ser analisada; (iii) lentes projetoras : expandem o feixe de elétrons que atravessaram a amostra para a incidência na tela de fósforo ou outro dispositivo, como um filme, que formará a imagem.

A amostra a ser analisada por TEM é disposta em um porta-amostras fixado na ponta de uma haste de metal. Essa haste de metal, que tem como função localizar a amostra no ponto a ser atingida pelo feixe de elétron, é então inserida em uma entrada lateral da coluna eletrônica, de tal forma que a amostra fica localizada próxima da lente objetiva. Nas Figuras 3.7a e 3.7b temos esquemas mostrando o microscópio eletrônico e o suporte para as amostras.

A imagem no microscópio eletrônico de transmissão é formada por contrastes, que são causados por difração e variação de densidades na estrutura. Os sinais difratados são melhor observados em amostras cristalinas, enquanto os sinais causados pela variação de densidade são presenciados tanto em materiais amorfos quando em materiais cristalinos.

As imagens no microscópio de transmissão podem ser formadas nas configurações que são conhecidas como campo claro (BF- *Bright Field*) e campo escuro (DF- *Dark Field*), ambas utilizando o feixe que passa através da amostra, o qual incide na tela fluorescente.

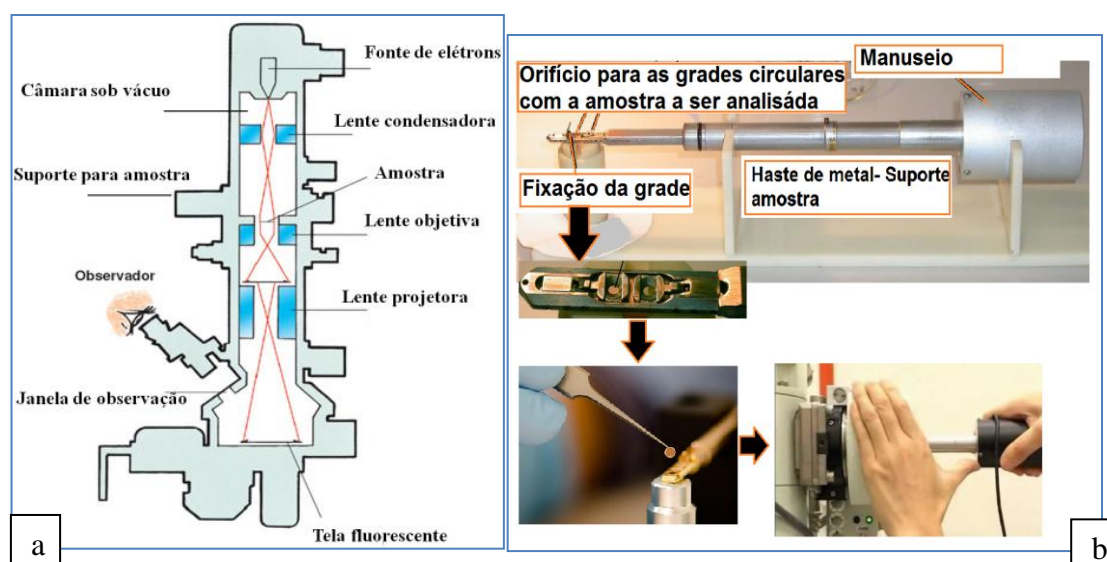


Figura 3.7: 3.a- Esquema de funcionamento de um microscópio eletrônico de transmissão, com os componentes mais importantes; 3.b – Haste de metal para suporte das amostras, com um esquema mostrando a fixação da grade que contém a amostra a ser analisada por TEM.

Fonte: 3.a- O autor, 2015; 3.b- Imagem adaptada: Pacific Northwest, National Laboratory; watchongadget.net; <http://www.ammrf.org.au/>.

As imagens de campo claro são formadas incluindo o feixe direto, ou seja, os elétrons que passam pela amostra sem sofrer desvios, o feixe difratado é interceptado no plano focal da lente objetiva. As imagens de campo escuro são formadas com uso de uma abertura no plano imagem da lente objetiva, bloqueando o feixe direto, de forma a utilizar para a imagem o feixe difratado pela amostra.

Imagens BF são formadas pelo contraste massa-espessura, onde teremos a captação de espalhamento incoerente, e contribuição coerente dada pelo espalhamento de regiões cristalinas. As imagens de campo claro são feitas para amostras cristalinas e amorfas, e as imagens evidenciarão a variação de composição química. Nessa configuração pontos claros indicam uma região com números atômicos mais leves ou menor intensidade difratada (poucos picos de máximos e mínimos, padrões observados em materiais cristalinos), e pontos escuros da imagem revelam elementos químicos com maior Z, ou regiões onde se tem uma alta intensidade difratada.

Imagens DF são formadas por feixes difratados, portanto, essa configuração é ideal apenas em amostras cristalinas. Nessa imagem, teremos pontos claros indicando regiões onde é satisfeita a condição de Bragg para que haja difração, e pontos escuros indicando regiões onde não há um cristal alinhado, ou regiões amorfas da amostra.

3.3 Calorimetria de Varredura Diferencial - DSC

As diferentes composições dos vidros estudados foram submetidos à análise térmica, fazendo uso da técnica DSC (Differential Scanning Calorimetry). A técnica DSC consiste em obter informações de mudanças térmicas em uma amostra, sendo aquecida ou resfriada, juntamente com uma referência inerte as temperaturas em que o conjunto amostra+ referência estão sendo submetidas [49, 49, 50]. O estudo por DSC possibilitou analisar o perfil de evolução das variações entálpicas dos vidros em função da temperatura.

A Análise Térmica Diferencial (DTA), assim como DSC é usada para observar mudanças térmicas na amostra, a técnica acompanha a variação da temperatura amostra+ referência em função do tempo em que são aquecidas [51, 52]. Viabilizando observar variações que representam mudanças físicas ou químicas, representadas no sistema pela diferença entre a temperatura da amostra T_a e da referência T_r [53]. Essas variações são compreendidas da seguinte maneira: (i) se não houver nenhuma transição na amostra, a curva

do gráfico Temperatura (T) *versus* tempo (t) é uma reta paralela ao eixo do tempo; (ii) se o sistema sofrer uma liberação de calor, ou seja, sofrer um processo exotérmico, passará durante um período de tempo com uma temperatura maior que a da referência, e a linearidade do gráfico será quebrada, aparecendo um pico de temperatura; (iii) ao sofrer um processo endotérmico, a amostra terá temperatura temporariamente menor que a da referência, de onde temos o aparecimento de uma inflexão no gráfico (T *versus* t). Com o aparecimento das variações de temperatura $\Delta T = T_a - T_r \neq \text{constante}$ nos perfis de DSC, será possível observar fenômenos como fusão, solidificação e cristalização em formas de picos.

Na Figura (3.8) abaixo temos uma representação das três situações citadas acima:

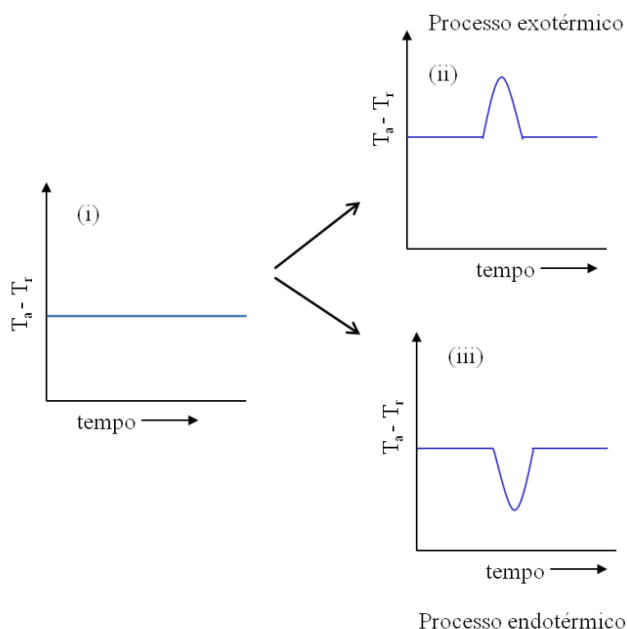


Figura 3.8: Curva de aquecimento: (i) quando não ocorre nenhum processo exo ou endotérmico; (ii) quando ocorre processo exotérmico para sistema térmico diferencial; (iii) quando ocorre processo endotérmico para sistema térmico diferencial.

Uma montagem experimental com o uso da técnica DSC, e não de DTA, se diferencia do esquema mostrado na Figura 3.8 pelo fato de que o sinal de DSC é considerado como proporcional à diferença do calor q entre a amostra e a referência, e não apenas a variações de temperatura $\Delta T = T_a - T_r$ [52]. Existem dois tipos de arranjos experimentais para medidas de DSC, sendo um denominado como DSC com compensação de potência e o outro de DSC com fluxo de calor.

Na Figura 3.9, abaixo, temos um esquema mostrando a instrumentação utilizada na experiência de DSC com fluxo de calor. Com esse arranjo experimental a amostra e a

referência são postas em um disco termoeletrico, ambas em seu respectivo compartimento aquecidas ao mesmo tempo pela mesma fonte. O disco metálico é altamente condutor, permitindo com que haja transferência de calor entre as duas substâncias (amostra-referência). Diferença de temperatura entre a amostra e a referência é medida por sensores de temperatura, usualmente é feito o uso de termopares acoplados. Acoplado com o arranjo experimental de DSC está o sistema computacional que faz a captura dos dados, e fazendo o uso de um software realiza a conversão da diferença de temperatura ΔT em fluxo de calor. Qualquer variação de entalpia é então detectada pelo arranjo de DSC.

A diferença do fluxo de calor da amostra, ϕ_a , e do material de referência, ϕ_r , possui equivalência com a diferença de temperatura ΔT medida entre ambas. Dada por [54]:

$$\Delta\phi = \phi_a - \phi_r = -k\Delta T \quad (3.74)$$

onde k é uma constante de calibração, sendo determinada a partir de um parâmetro físico conhecido.

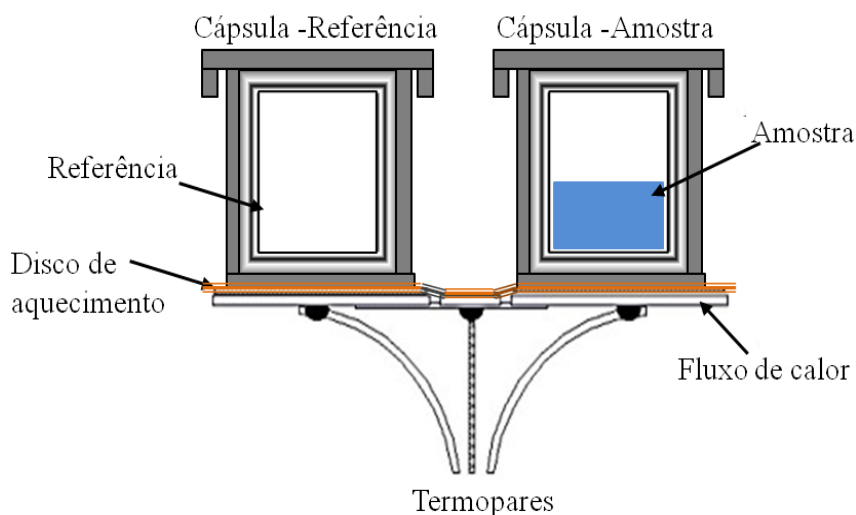


Figura 3.9: Esquema do arranjo experimental para a técnica de DSC com fluxo de calor.

As curvas de DSC trazem então informações das variações do fluxo de calor, analisando a equação 3.74, temos que para um processo endotérmico $\Delta T < 0$ e $\Delta\phi > 0$ e o perfil de DSC nos trará picos positivos. Para processo exotérmico $\Delta T > 0$ e $\Delta\phi < 0$, logo teremos a presença de picos negativos no perfil de DSC.

Com os resultados obtidos na experiência de DSC podemos determinar a temperatura de transição vítrea T_g . Como já vimos no capítulo 2, na temperatura próxima a região da T_g o

material possui mais mobilidade nas cadeias, e essa maior liberdade nas estruturas acarreta em uma variação na sua capacidade calorífica.

A capacidade calorífica a pressão constante, c_p , representa a relação entre a quantidade de calor recebida pelo material e sua variação da temperatura. Na Figura 3.10 é mostrado um esquema de um perfil de DSC, onde a amostra passa pela temperatura de transição vítrea, temos uma variação da c_p que tem como resultado uma descontinuidade no perfil de DSC (representado pela linha vermelha), e através de uma reta que liga as tangentes do início e final da descontinuidade obtemos experimentalmente os valores de transição vítrea T_g da estrutura, como mostrada pela linha vermelha contínua.

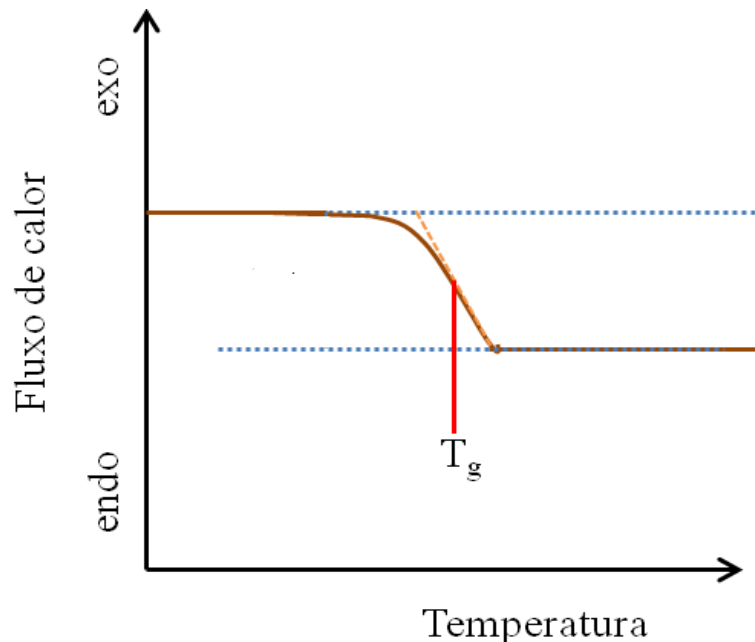


Figura 3.10: Perfil de DSC, onde se é possível determinar a temperatura de transição vítrea T_g .

Capítulo 4

Preparação das Amostras

Esse estudo teve como objetivo estudar o efeito da composição na formação e crescimento de nanopartículas de Pb. Para ver os efeitos da composição na cinética de formação de nanopartículas de chumbo, foram estudados vidros $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ com diferentes concentrações de PbO durante tratamento isotérmico.

O caminho clássico para a produção de vidros consiste na fusão dos materiais seguida do resfriamento rápido do líquido, de modo que a cristalização não tenha tempo para ocorrer. No resfriamento ocorre a diminuição da temperatura e um contínuo aumento na viscosidade até se obter, ao final, uma solidificação. Nessa seção será descrito o processo usado na obtenção das lâminas de vidro contendo átomo de Pb homogeneamente dispersos no vidro $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$.

4.1 Procedimento experimental

As amostras do vidro chumbo-borato, contendo átomos de Pb, foram preparadas no Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI) a partir dos materiais PbO, B_2O_3 e SnO. O óxido de estanho (SnO) foi utilizado como agente redutor do PbO durante a fusão dos materiais.

Testes com tratamentos térmicos iniciais feitos na matriz sem a adição do agente redutor SnO durante a fabricação dos vidros mostraram que os mesmos permaneciam transparentes à luz visível após o tratamento. A ausência de uma mudança na coloração do vidro indica que não houve a formação de nanopartículas metálicas no seu interior [16].

Ao se fazer uso de SnO na composição, os vidros apresentavam coloração escura quando resfriados lentamente, evidenciando a variação esperada na absorção óptica associada à formação dos nanocristais metálicos.

Em estudo realizado anteriormente no vidro $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ (onde não é feita a adição de SnO) utilizando a técnica de SAXS *in situ*, o vidro foi então submetido a tratamento isotérmico durante aproximadamente 65 minutos. O resultado desse estudo está mostrado na figura 4.1 [23].

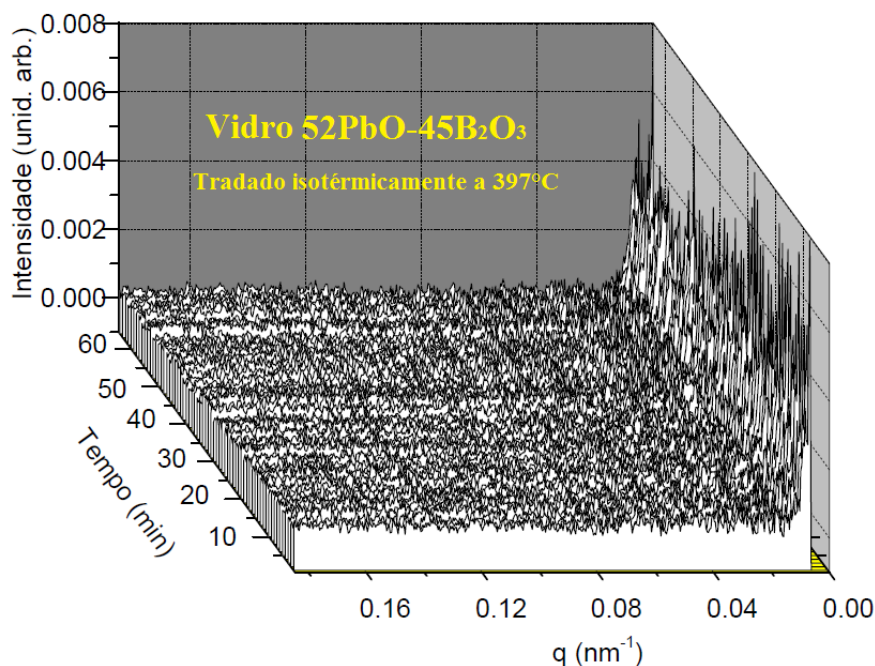


Figura 4.1: Perfil de SAXS I versus q , para o vidro chumbo-borato com composição $53\text{PbO-}45\text{B}_2\text{O}_3$ tratado isotermicamente a 397°C durante aproximadamente uma hora. Figura adaptada, A. GORGESKI (2013).

Vemos na Fig. 4.1 que a intensidade de SAXS em função do módulo do vetor de espalhamento $|\vec{q}|$, não mostrou variações para vidros sem adição de SnO na sua composição, evidenciando a não formação de nanoagregados na matriz vítrea.

Diante desses resultados, temos que para esse sistema que será estudado é preciso ter um agente redutor do óxido de chumbo para que o mesmo sofra redução durante a fusão dos materiais, obtendo-se após o resfriamento do material: SnO_2 e átomos de Pb dispersos no vidro $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$.

Assim, para a obtenção das amostras que serão estudadas, os seguintes processos foram realizados: 1) Os reagentes na forma de pós, da marca SIGMA-ALDRICH com pureza acima de 99 %, foram pesados e triturados separadamente usando almofariz de ágata até obter um pó bem fino; 2) Após a trituração, foram postos em um mesmo recipiente, onde foram agitados durante um longo período de tempo, para obter uma mistura homogênea; 3) Em seguida, a mistura então foi levada para fusão a 780°C , em um forno elétrico da marca EDG modelo

Titan 98, que funciona sob vácuo; 4) Para a obtenção de um vidro homogêneo os materiais ficaram no forno por aproximadamente uma hora. Então, o material é rapidamente retirado do forno, onde se encontra ainda fundido, e é submetido a um resfriamento rápido conhecido como “*splat-cooling*”. Neste processo de resfriamento, o vidro fundido contendo os átomos dopantes dispersos em seu interior foi derramado entre duas superfícies metálicas que estão em temperatura ambiente e são paralelas entre si. Por acionamento pneumático, elas se chocam uma contra a outra em alta velocidade.

Ao ser pressionado pelas superfícies metálicas que se encontram a temperatura ambiente, a camada laminar de vidro fundido entre as superfícies se solidifica rapidamente, formando assim uma fina lâmina de vidro, como representado pela figura 4.2. O resfriamento rápido previne a formação de cristais de vidro e inibe fortemente a formação de agregados durante o resfriamento.

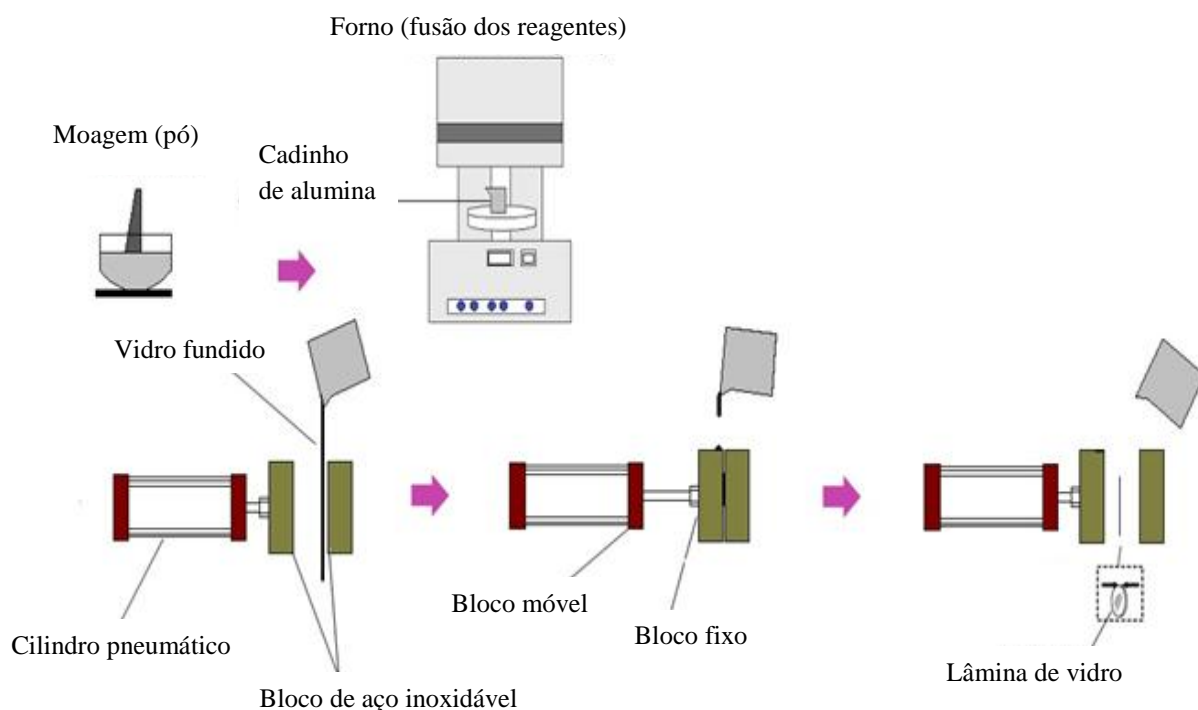


Figura 4.2: Esquema mostrando as várias etapas do processo de obtenção das amostras de vidro.

Vidros com diferentes concentrações de PbO foram preparadas, obtendo-se assim, diferentes matrizes vítreas. Em todas as composições foi acrescentada a mesma proporção molar de SnO, como resultado obtivemos vidros com diferentes composições, porém com a mesma concentração de dopante.






Os vidros foram fabricados com a composição: $x\text{PbO}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3-2\text{SnO}$ (% em mol). Após o processo de *splat-cooling*, são obtidas lâminas de vidro com espessura de aproximadamente 60-110 μm , que tinham aspecto homogêneo e transparentes à luz visível. Para uma redução do PbO causada pelo agente redutor SnO, com 100 % de eficiência, teríamos como composição final dos vidros após a fusão e resfriamento: $(x-2)\text{PbO}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3-2\text{SnO}_2-2\text{Pb}$ (% em mol).

A Tabela 4.1, a seguir, apresenta as diferentes composições de vidro preparadas juntamente com uma foto e a espessura de algumas das diversas lâminas, antes de sofrerem tratamento térmico.

As amostras com diferentes concentrações de PbO (40,45,50,55 e 60% em mol), foram submetidas a tratamento térmico em várias temperaturas, que estavam entre 390°C a 473°C, essas sendo analisadas durante o tratamento térmico por SAXS.

As análises experimentais da evolução na intensidade espalhada nos trouxeram a informação da cinética envolvida na formação e crescimento dos nanoagregados. As intensidades de SAXS foram medidas em função do módulo do vetor de espalhamento $|\vec{q}|$, *in situ*, durante o tratamento isotérmico das amostras.

Tabela 4.1- Relação das amostras fabricadas, com diferentes concentrações de PbO. Na primeira coluna temos as composições utilizadas para fabricação, e na coluna central espessuras obtidas para as mesmas. Sendo que, na última coluna estão as imagens fotográficas obtida para as lâminas do vidro, sendo essas centralizadas em cima de uma superfície branca, vemos que as lâminas são transparentes à luz visível antes de serem submetidas a tratamento térmico.

Composição do Vidro	Espessura (μm)	Vidro Antes do Tratamento Térmico
40PbO-60B ₂ O ₃ -2SnO	90	
45PbO-55B ₂ O ₃ -2SnO	70	
50PbO-50B ₂ O ₃ -2SnO	105	
55PbO-45B ₂ O ₃ -2SnO	85	
60PbO-40B ₂ O ₃ -2SnO	75	

Capítulo 5

Resultados

Nesse capítulo serão descritos os resultados obtidos utilizando as técnicas abordadas no Capítulo 3 na análise do efeito da concentração de PbO no processo de formação e crescimento de nanopartículas de Pb no vidro PbO-B₂O₃. Foram estudados os vidros com concentrações de 40, 45, 50, 55 e 60 % em mol de PbO.

Da literatura sabemos que a temperatura de fusão do chumbo (327,5 °C) está abaixo das temperaturas utilizadas nos tratamentos térmicos que visaram à formação das nanopartículas de Pb em seu interior. Com isso, durante o tratamento térmico nestas temperaturas, as nanopartículas de Pb formadas estarão em estado líquido. Logo, podemos nos referir as mesmas como nanogotas.

Os resultados obtidos com as diferentes técnicas utilizadas serão apresentados na seguinte sequência: (i) imagens de microscopia eletrônica de transmissão, realizada nos vidros primeiramente estudados por SAXS; (ii) os resultados da caracterização por análise térmica e finalmente (ii) o estudo da composição das nanopartículas formadas, utilizando a técnica de ASAXS realizada na linha de luz XRD2 do LNLS, em sequência são então apresentado os resultados da análise das curvas de SAXS medidas durante o tratamento térmico das amostras na linha de SAXS2 do LNLS, que permitiu determinar o mecanismo de formação e crescimento das nanogotas durante todo o período em que os vidros chumbo-borato foram submetido aos tratamentos isotérmicos.

5.1 Microscopia eletrônica de Transmissão

O estudo por TEM dos vidros $(x-2)PbO-(100-x)B_2O_3-2SnO_2-2Pb$, após tratamento térmico em temperaturas favoráveis à formação e ao crescimento das nanopartículas de Pb, foi realizado em dois diferentes microscópios. Um operando em 120 kV e o outro em 300 kV.

Medidas de TEM em vidro com preparação e composição similar aos aqui estudados (ver Figura 5.1- A. GORGESKI; G. KELLERMANN, 2013) depois de resfriados até a temperatura ambiente, mostraram a presença de nanopartículas com interfaces bem definidas embebidas na matriz vítrea. As nanopartículas formadas na matriz tinham forma aproximadamente esférica e apresentavam certa dispersão em tamanho.

Por outro lado, como veremos mais a frente, observou-se que para certas temperaturas de tratamento térmico o comportamento da intensidade de SAXS de tal vidro poderia, entre outras possibilidades, ser explicado pela presença de uma camada externa simétrica envolvendo cada uma das nanopartículas, onde a concentração de Pb fosse menor do que a concentração de Pb longe das partículas. No entanto tal camada não pode ser evidenciada pelas imagens de TEM feitas naquela ocasião. Essas medidas anteriores de TEM foram feitas no *Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano)* em Campinas - SP, utilizando um microscópio eletrônico modelo JEM 3010 URP operando com 300 kV.

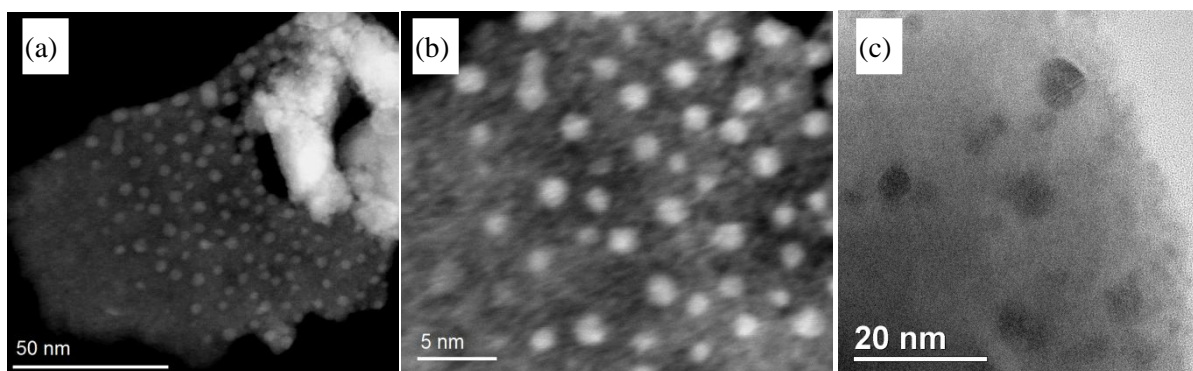


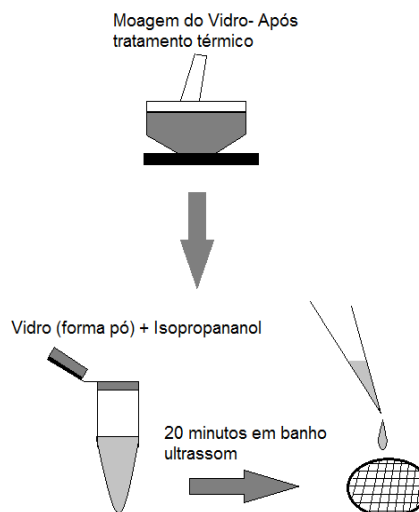
Figura 5.1: Imagens de TEM do vidro 52PbO-45B₂O₃ tratado isotermicamente a 400 °C utilizando um microscópio operando a 300 kV. Imagens na configuração de campo escuro: (a) e (b) na. (c) Imagem de HRTEM da amostra, onde vemos nanoestruturas com forma esférica.

Com o objetivo de verificar se tal camada existia realmente, os vidros estudados nesta dissertação foram estudados por TEM num microscópio de menor energia. Neste caso é esperado que o contraste entre as NPs de Pb e a matriz vítrea fosse mais evidente, o que devia possibilitar a visualização da camada de depleção se a mesma existisse. As medidas de TEM a baixa energia foram realizadas no *Centro de Microscopia Eletrônica (CEM)* da Universidade

Federal do Paraná, Curitiba-PR, utilizando-se o equipamento mostrado na Figura 5.2a, sendo esse um Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL JEM 1200EX-II, operando a uma tensão de 120 kV.



(a)



(b)

Figura 5.2: a) Microscópio Eletrônico de Transmissão- JEOL JEM 1200EX-II, instalado no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (imagem retirada do site <http://www.cme.ufpr.br/equipamentos>; b) Esquema representando a preparação da amostra para estudo de TEM.

Na preparação das amostras para a obtenção das imagens, as lâminas de vidro já tratadas isotermicamente em temperaturas favoráveis à formação das nanopartículas de Pb foram trituradas durante um longo período em um almofariz de ágata até a obtenção de um pó bem fino. O pó foi então colocado em isopropanol e deixado em ultrassom durante 20 minutos para diminuir a agregação entre os grãos triturados. Depois disso, uma gota da parte sobrenadante da solução foi depositada sobre a grade de Cu revestida de carbono, como na Figura 5.2b.

Após a secagem da solução gotejada sobre a grade, as medidas de TEM foram realizadas analisando as bordas mais finas - onde a transmissão dos elétrons é mais adequada - de diferentes grãos de vidro. Algumas das imagens obtidas estão mostradas na Figura 5.3. As imagens foram obtidas na configuração de campo claro [48]. Novamente não se observou qualquer evidência da formação de uma camada de depleção esfericamente simétrica em torno das nanopartículas. Por outro lado, notamos a existência de regiões onde há um grande número de nanopartículas, ao passo que, em outras regiões as mesmas não são observadas.

Esse resultado indica que a formação das nanopartículas no vidro não se dá de forma homogênea. Os resultados mostram ainda que, para os compósitos vidro-nanopartículas aqui estudados, as nanopartículas possuem forma aproximadamente esférica.

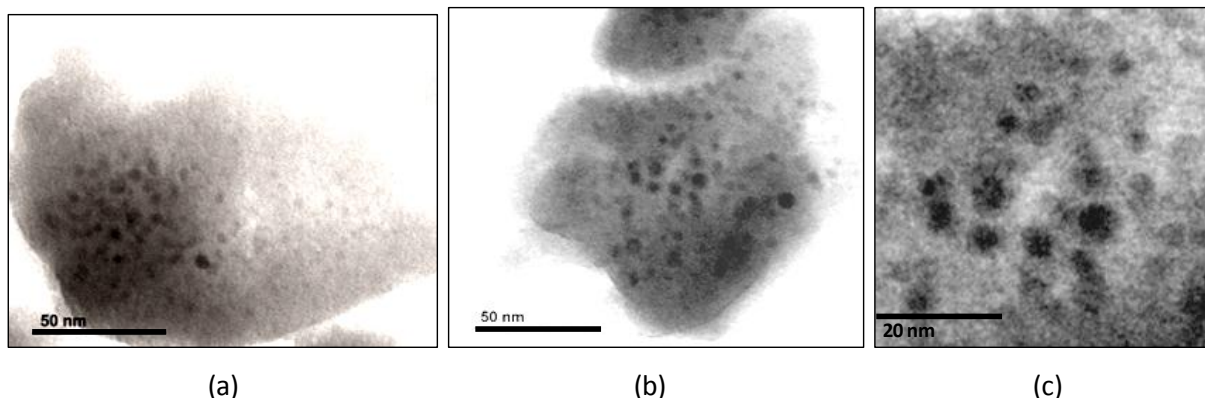


Figura 5.3: Imagens de TEM do vidro $x\text{PbO}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ contendo nanopartículas de Pb utilizando um microscópio JEOL JEM 1200EX-II operando a 120 kV. As imagens são das amostras: (a) vidro com concentração de 55PbO tratado a 426 °C; (b e c) vidro com concentração de 60PbO tratado a 425°C.

5.2 Estudo por calorimetria de varredura diferencial (DSC)

O comportamento térmico dos vidros chumbo-borato, com diferentes concentração de PbO, foi estudado usando a técnica DSC [54]. A partir das medidas DSC determinou-se a temperatura de transição vítrea T_g , para as mesmas composições que serão estudadas usando a técnica de SAXS. Visto que a mobilidade das moléculas é baixa quando $T < T_g$, a determinação das temperaturas de transição vítrea é de importância fundamental para a escolha das temperaturas nas quais se espera um crescimento apreciável das NPs nos tempos durante os quais as amostras foram estudadas por SAXS (entre cerca de 30 min e 120 min). A partir das medidas DSC foi possível escolher as temperaturas nas quais a taxa de crescimento das nanopartículas é mais favorável. As composições dos vidros aqui estudados estão mostradas na Tabela 5.1 (onde a composição nominal descrita na tabela é a que foi utilizada para a fabricação dos vidros, onde a composição esperada para as lâminas como resultado final, após o resfriamento rápido do material fundido, é dada pela relação $(x-2)\text{PbO}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3-2\text{SnO}_2-2\text{Pb}$, vista no Capítulo 4).

Tabela 5.1: Diferentes composições utilizadas para a fabricação dos vidros, que foram então, após a fabricação estudadas por DSC.

Nomeação	PbO-1	PbO-2	PbO-3	PbO-4	PbO-5
Composições Nominais-	40PbO-	45PbO-	50PbO-	55PbO-	60PbO-
Concentrações utilizadas para a fabricação	60B ₂ O ₃ - 2SnO	55B ₂ O ₃ - 2SnO	50B ₂ O ₃ - 2SnO	45B ₂ O ₃ - 2SnO	40B ₂ O ₃ - 2SnO

As medidas DSC foram realizadas no Laboratório de Polímeros Sintéticos (LabPol) do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR), com o auxílio dos professores Sônia Faria Zawadzki e Fernando Wypych. Para a realização das medidas foi utilizado o equipamento Netzsch DSC 200 F3 - Maia, aplicando ciclos de aquecimento/resfriamento. O equipamento foi calibrado, utilizando índio. Os resultados para o pico endotérmico do material foi obtido com início em 157 °C e com um máximo situado em 161 °C, medida posterior nas mesmas condições apresenta os mesmos resultados.

A taxa de aquecimento para as medidas DSC nos vidros foi de 10 °C/min, sendo que a quantidade de amostra colocada em um cadinho de alumínio fechado variou entre 11-15 mg, sendo essa uma fração da lâmina de vidro estudado.

Os resultados obtidos para os vidros iniciais, ou seja, os vidros obtidos a partir do resfriamento rápido do material fundido sem o tratamento para a formação das nanopartículas, no aquecimento desde 50 °C até 500 °C, para todas as composições, estão mostrados na Figura 5.4.

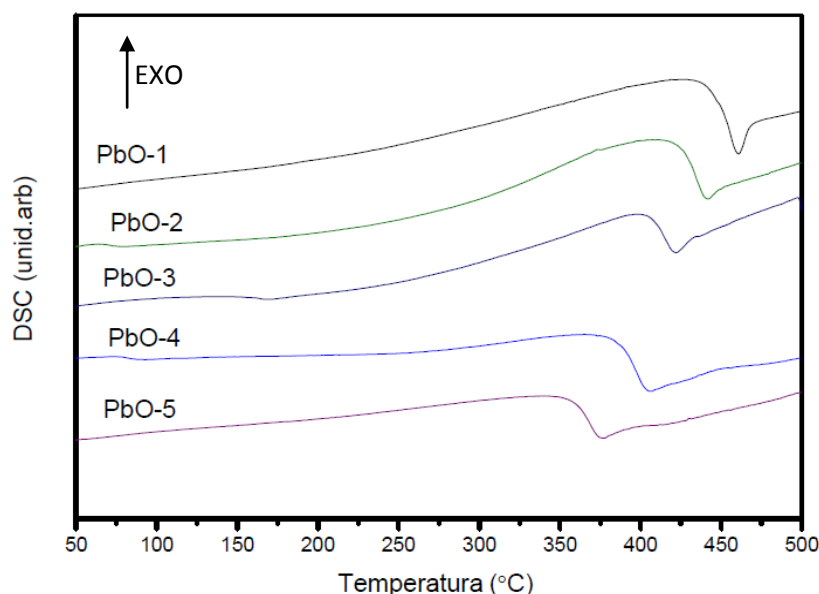


Figura 5.4: Curvas de DSC para o vidro $(x-2)\text{PbO}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3-2\text{SnO}_2-2\text{Pb}$.

Das curvas de DSC foi possível obter a temperatura de transição vítrea dos vidros para as diferentes concentrações de PbO. Utilizou-se como valor para T_g a temperatura correspondente através de uma reta que liga as tangentes do início e final da descontinuidade na curva de fluxo de calor. O gráfico de T_g em função da composição está mostrado na Figura 5.5, onde vemos que a T_g diminui de forma linear com o aumento da concentração de PbO na matriz.

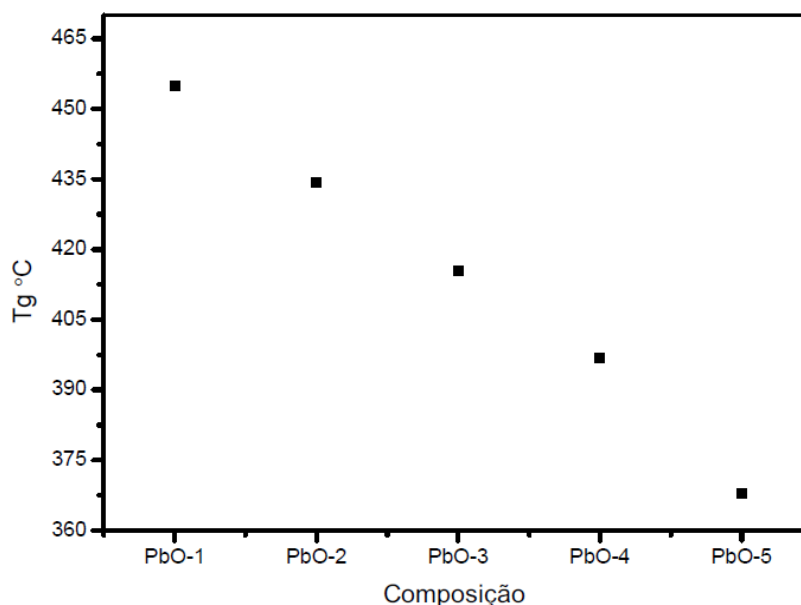


Figura 5.5: Variação da temperatura de transição vítrea T_g com a variação da concentração de PbO no vidro PbO-B₂O₃.

Numa segunda etapa as medidas DSC foram realizadas nas mesmas amostras depois delas serem submetidas a um tratamento isotérmico a 480 °C por duas horas. Essa temperatura é superior à temperatura de transição vítrea de todos os vidros aqui estudados e superiores às temperaturas que foram utilizados nos estudos por SAXS (de 396 – 473°C). O objetivo era verificar se havia alguma variação da T_g depois dos tratamentos térmicos utilizados nos processos de formação e crescimento das nanopartículas de Pb. A razão é que em alguns casos a mudança da composição da matriz, devida ao processo de separação de fase, pode levar também a uma mudança no valor da T_g .

A Figura 5.6 abaixo nos traz todas as novas medidas DSC realizadas nas diferentes composições após um tratamento térmico de 2 horas, a medida é obtida em dois processos, primeiramente é feito uma rampa de aquecimento e em seguida um resfriamento “lento” e

novamente a amostra é submetida a um novo aquecimento, para a obtenção dos dados de calorimetria de varredura diferencial.

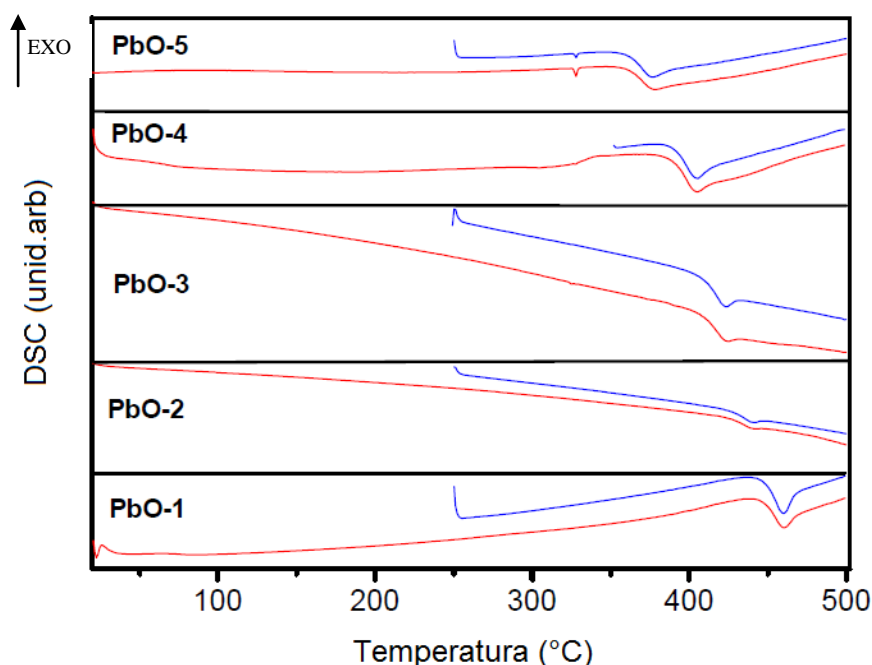


Figura 5.6: Medidas de DSC para todas as composições pré-tratadas a 460°C, em vermelho temos a primeira rampa de aquecimento e em azul a segunda medida após resfriamento lendo até 250°C.

Do resultado de DSC da amostra PbO-5 apresentou um pico endotérmico em 328°C para as duas rampas de aquecimento, sendo causado por alguma fusão que ocorreu durante a subida da temperatura. Temos da literatura que a temperatura de fusão do chumbo macroscópico é 327,5 °C, então o pico endotérmico observado pode ser explicado pela presença de cristais de Pb com tamanhos grandes que se formam durante o tratamento o pré-tratamento térmico de 2 horas que a amostra foi submetida e sofrem fusão durante o aquecimento da matriz nas medidas DSC. A não visualização desse pico endotérmico nas outras composições, pode se dar ao fato de que as mesmas formaram um número menor de nanopartículas ou não terem alcançado em tamanho, tal que, a fusão das mesmas não se dá na mesma temperatura do Pb forma *bulk*.

Os resultados da temperatura de transição vítrea T_g para todas as composições com a amostra sem tratamento térmico mostrados na Figura 5.5 e os valores obtidos das novas curvas de DSC (Figura 5.6) das amostras pré-tratadas isotermicamente a 480 °C são apresentados no mesmo gráfico, Figura 5.7.

Vemos que o vidro não sofre mudança considerável em sua temperatura de transição vítrea T_g depois do tratamento a 480 °C. Este resultado sugere que possíveis mudanças na

estrutura do vidro consequentes do tratamento térmico não devem afetar significativamente o crescimento das nanopartículas como observado em outros compósitos.

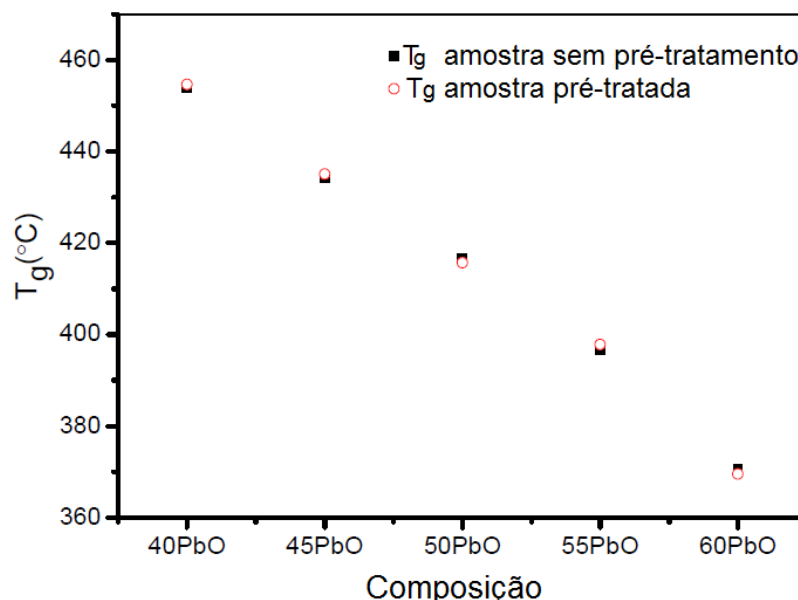


Figura 5.7: Resultados obtidos para T_g nos casos em que o vidro não sofreu nem um tratamento após serem fabricados e o que já sofreu tratamento térmico antes da medida de DSC.

Na Figura 5.6, onde temos o perfil DSC para as diferentes composições, nota-se que, depois de T_g aparece um pico endotérmico incipiente. Esse efeito, por vezes observados em polímeros, é característico de processos de relaxação entálpica [55, 56, 57]. A relaxação entálpica se origina do fato de que durante o resfriamento de um líquido para o estado vítreo, ele pode desviar-se da curva de equilíbrio. Por exemplo, se o material não é resfriado rápido o suficiente para uma temperatura abaixo de T_g , ele pode relaxar, aproximando-se mais da entalpia de equilíbrio. Essa perda de entalpia pode então ser recuperada quando o material é aquecido novamente e aparece imediatamente depois de T_g na forma de pico endotérmico.

Para uma caracterização térmica mais precisa do fenômeno de relaxação de entalpia, a amostra PbO-4 (concentração de 55 % em moles de PbO), já tratada por duas horas a 480°C, teve sua curva de DSC medida após o resfriamento desse vidro desde 500 °C (temperatura que está acima de T_g) até a temperatura de 250 °C (que está abaixo de T_g) após o resfriamento desse vidro a duas diferentes taxas.

Os seguintes passos foram utilizados nesse estudo: 1) Aquecimento de 20 °C até 500 °C a uma taxa de 10 °C/min; 2) Resfriamento lento a uma taxa de 1°C/min de 500-350°C; 3) Segundo aquecimento a uma taxa de 10 °C/min até 500 oC; 4) Resfriamento rápido a uma taxa de 50°C/min (*quenching*) onde a amostra vai novamente de 500 até 350°C; 5) Terceiro

aquecimento da amostra após o *quenching*, onde temos a nova curva de DSC de 350-500°C. Os resultados estão apresentados na Figura 5.8, onde são representadas as três curvas de aquecimento da amostra PbO-4.

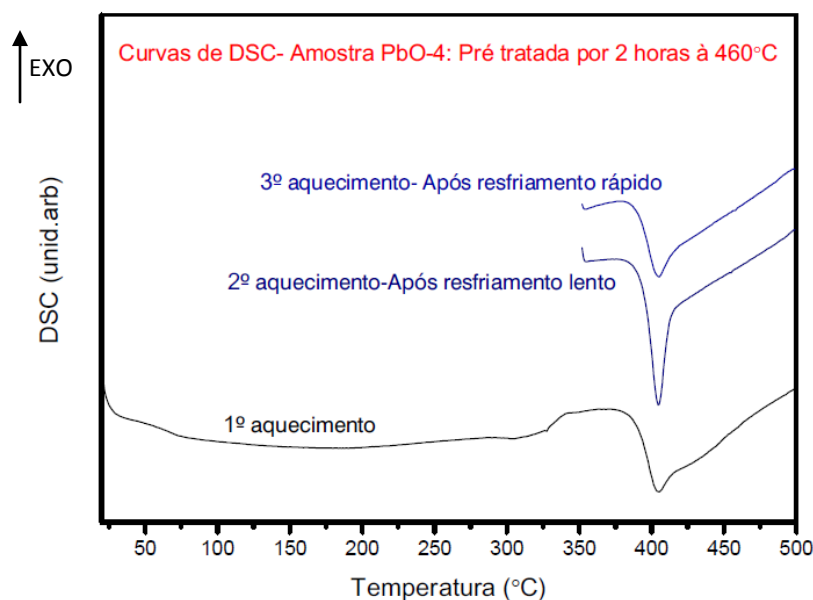


Figura 5.8: Curvas de DSC para amostra pré-tratada, após a primeira subida até 500 °C a amostra é submetida a diferentes taxas de resfriamento, após cada resfriamento uma nova medida de DSC é realizada aquecendo a amostra novamente até 500 °C.

Dos resultados obtidos nas medidas de DSC, mostrados na Figura 5.8, podemos perceber que na segunda rampa de aquecimento, medida após o resfriamento lento do vidro, o pico endotérmico é mais pronunciado do que o observado na terceira rampa de aquecimento, medida depois de o vidro ser resfriado rapidamente para uma temperatura abaixo de T_g .

O aparecimento de um pico endotérmico mais pronunciado após o resfriamento lento é consistente com o que se esperaria, já que nesse caso a relaxação entálpica deve ser maior uma vez que o vidro sofreu mais tempo de tratamento térmico abaixo de T_g . Já para o resfriamento rápido seguido de novo aquecimento, o tempo de tratamento térmico abaixo de T_g , e portanto a redução na entalpia, foi menor. Os resultados obtidos para a temperatura de transição vítrea em cada rampa de aquecimento da amostra PbO-4 são dados na Tabela 5.2 .

Tabela 5.2: Valores obtidos para T_g nas rampas de aquecimento submetida a amostra PbO-4.

Rampa de Aquecimento	1º Aquecimento	2º Aquecimento	3º Aquecimento
Temperatura de Transição vítrea	397°C	399°C	396°C

5.3 Estudos usando espalhamento de raios X a baixo ângulo

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos utilizando a técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo, aplicada na caracterização estrutural e química dos compósitos vidro-nanopartículas aqui estudados. Na primeira parte serão apresentados os resultados utilizando a técnica de SAXS ressonante, mais conhecida como ASAXS (vista na seção 3.1.4 do Cap.3), que permitiu comprovar a composição das nanopartículas. Na sequência serão mostrados os resultados onde a técnica de SAXS foi aplicada *in situ* – durante diversos tratamentos isotérmicos – em vidros $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ com diferentes concentrações de PbO .

5.3.1 Estudo da composição das nanopartículas utilizando a técnica ASAXS

Como já vimos no Capítulo 3, a técnica de ASAXS pode então ser utilizada para o estudo da composição do átomo espalhador. Para o sistema aqui estudado temos o vidro com nanopartículas imersas em seu interior, sendo que, é esperado que as mesmas sejam de Pb . Logo, para o estudo da composição das nanopartículas, podemos fazer uso de energias próximas a borda de absorção do átomo de Pb .

Temos que para elementos pesados, como o Pb , as bordas de absorção K ou L ficam na região do espectro eletromagnético correspondente aos raios X duros ($10 \text{ keV} < E < 100 \text{ keV}$), para essas camadas o fator de espalhamento atômico é essencialmente independente de q , e para os ângulos de espalhamento nos experimentos de SAXS f_0 é aproximado para o número atômico Z do átomo espalhador [46]. A equação (3.58) é escrita como:

$$f(E) = Z + f'(E) + if''(E) \quad (5.1)$$

Como já visto na abordagem teórica de ASAXS no Cap.3, os fatores de espalhamento atômico que são encontrados na literatura, já calculados, são para átomos isolados e energias perfeitamente monocromáticas. Essa situação não é real para esse sistema, onde temos átomos formando ligações químicas, diante disso, o fator de correção f' precisa ser determinado experimentalmente.

Nesta parte do estudo realizamos medidas de SAXS em diferentes energias próximas a energia da borda de absorção L_3 do Pb. As medidas de ASAXS foram realizadas na linha de luz XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas SP, que possui resolução em energia adequada para esse tipo de experimento. A intensidade de SAXS foi medida utilizando-se o detector de raios X bidimensional Pilatus 100 K, marca Dectris.

As medidas de SAXS foram feitas em 8 diferentes energias, próximas, mas abaixo da energia da borda de absorção L_3 do Pb. Para as mesmas energias foram realizadas ainda medidas das intensidades sem a amostra - para subtração da contribuição dos espalhamentos das janelas das câmaras de vácuo - e medidas da intensidade de uma amostra de referência, que não continha chumbo - para a normalização de efeitos de eficiência relativa do detector para as diferentes energias. A atenuação do feixe pela amostra foi medida usando um par de detectores de raios X de cintilação. Estes também serviram para monitorar a intensidade do feixe durante os experimentos, possibilitando a posterior normalização pela intensidade incidente, tendo em conta assim a queda na intensidade do feixe primários consequente da continua diminuição da intensidade síncrotron.

Para determinar os valores de $f'(E)$ fazemos o uso das equações (3.57), (3.59) e (3.60), primeiramente então, é determinado o coeficiente de absorção linear $\mu(E)$ e em seguida utilizada a relação entre $\mu(E)$ e $f''(E)$ (parte imaginária do fator de espalhamento atômico), finalmente $f'(E)$ é calculado com a relação de Kramers-Kronig (Eq.5.9). A função $f''(E)$ e $f'(E)$ obtidas experimentalmente para o composto aqui estudado estão mostradas na Figura 5.9.

Se as partículas que formam o vidro são formadas unicamente de átomos de Pb e possuem a mesma densidade do chumbo massivo (*bulk*), e além disso a composição média da matriz for a composição nominalmente esperada, a dependência da intensidade de SAXS (expressa na Equação 3.60) como função da energia deveria, a menos de um fator de escala, coincidir com a dependência esperada para a função $[c_{Pb}f_{Pb}(E) - c_v f_v(E)]^2$ que pode ser calculada a partir da composição das nanopartículas e da matriz vítrea e dos valores de $f'(E)$ mostrados na Fig. (5.9)

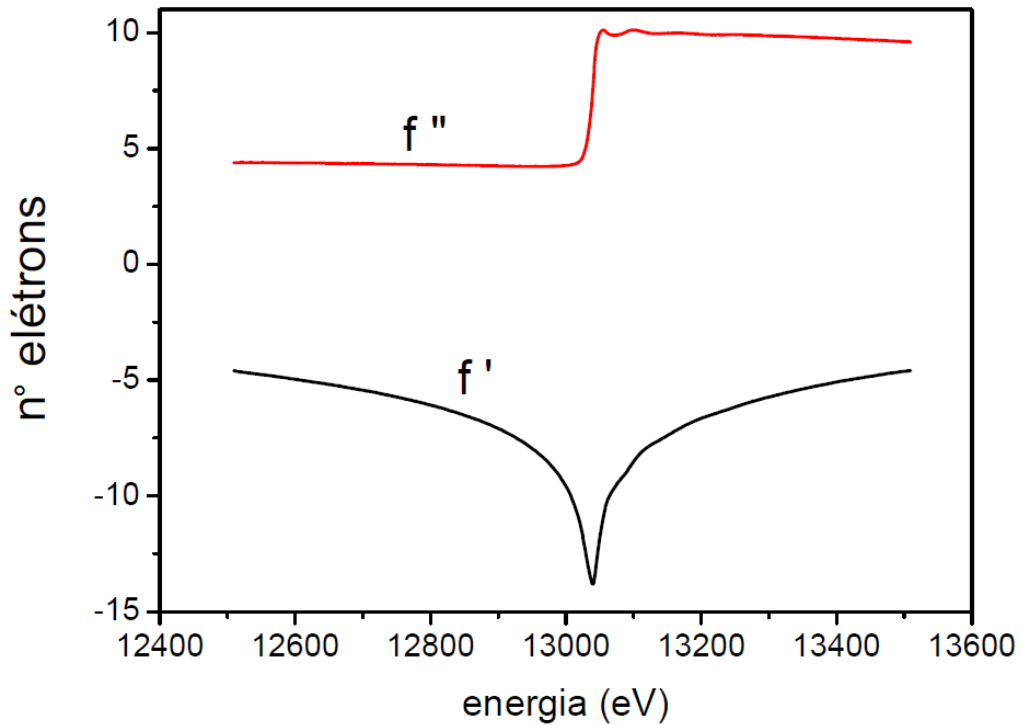


Figura 5.9: Parte imaginária (linha vermelha) e parte real (linha preta) do termo de correção do fator de espalhamento atômico do Pb medido no composto vidro-nanopartículas de Pb para a mesma resolução em energia utilizada nas medidas de ASAXS.

Na tabela 5.3 aparecem os valores dos fatores de espalhamento atômicos médios da matriz (fórmula do vidro) e das nanopartículas de Pb calculados para as diferentes energias aqui estudadas.

Tabela 5.3: Densidade eletrônica efetivas no vidro 53PbO-B₂O₃-2SnO₂ ($c_v f_{av}$) e nas nanopartículas ($c_{Pb} f_{aPb}$) e o quadrado da diferença entre esses valores que é proporcional a intensidade de SAXS. c_{Pb} e c_v são, respectivamente, as concentrações de Pb nas NPs no vidro e a concentração de átomos por centímetro cúbico no vidro, e f_{av} e f_{aPb} são os fatores de espalhamento atômico médio do vidro e o fator de espalhamento atômico do Pb, respectivamente, para as diferentes energias em que a intensidade de SAXS foi medida.

Energia (eV)	$c_v f_{av}$ (matriz) elétrons/cm ³	$c_{Pb} f_{aPb}$ (Pb) elétrons/cm ³	$(c_{Pb} f_{aPb} - c_v f_{av})^2$ (elétrons/cm ³) ²
12875	1,59328E24	2,47051E24	7,69534E47
12930	1,58236E24	2,44471E24	7,43661E47
12971	1,56972E24	2,41487E24	7,14282E47
12996	1,55706E24	2,38498E24	6,85440E47
13010	1,54584E24	2,35847E24	6,60368E47
13018	1,53623E24	2,33576E24	6,39253E47
13023	1,52787E24	2,31602E24	6,21187E47
13028	1,51758E24	2,29171E24	5,99288E47

As curvas de SAXS para as diferentes energias, já subtraídas da contribuição do espalhamento parasita e normalizadas pela absorção da amostra, estão mostradas na Figura (5.10). Como se vê, existe uma contínua diminuição da intensidade na medida em que a energia dos raios X se aproxima da energia da borda de absorção L_3 do Pb (13040,1 eV).

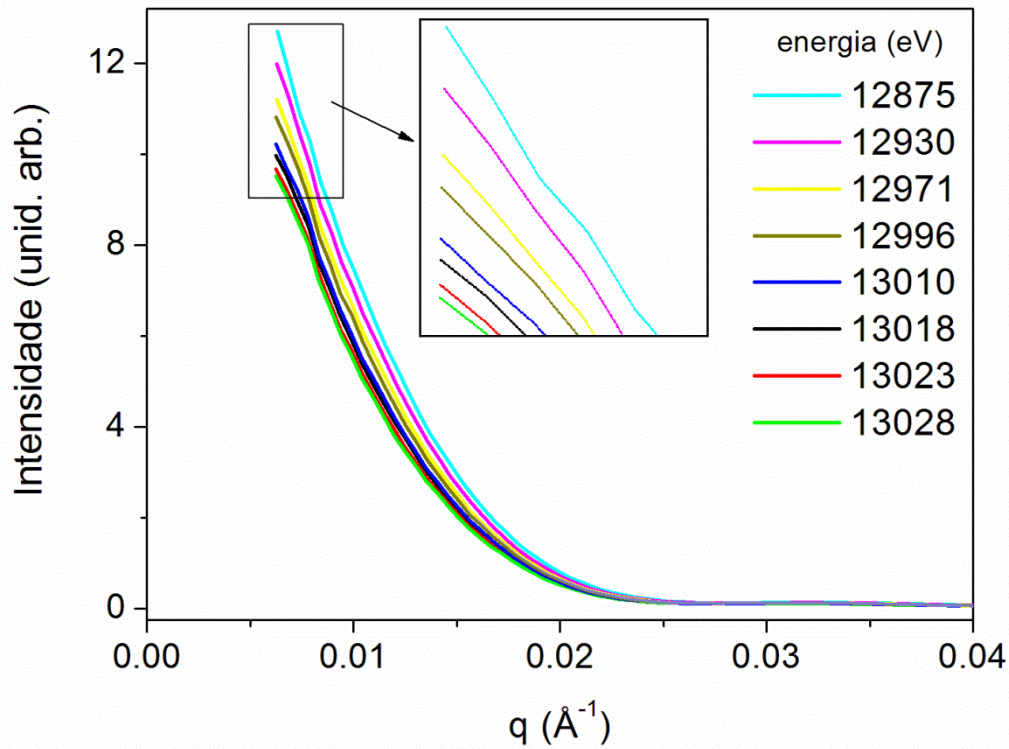


Figura 5.10: Intensidade de SAXS do compósito vidro chumbo-borato-nanopartículas para diferentes energias de fótons de raios X próximas da borda de absorção do Pb.

O gráfico da Figura (5.11) mostra a intensidade de SAXS integrada como função da energia dos fótons de raios X (mostradas pelos símbolos quadrados). Como se vê no gráfico, um bom acordo é observado entre as curvas experimental e a variação esperada utilizando a Eq. (3.60) (linha contínua). Para a construção da linha contínua em função da energia, era esperado então que, a variação se desse pela função $[c_{Pb}f_{Pb}(E) - c_v f_v(E)]^2$, que com o uso da Tabela 5.3 pode ser determinada nas diferentes energias em que foi medida a intensidade de SAXS. Com isso, temos que, dentro do erro experimental, os resultados são consistentes com a suposição anteriormente feita de que as nanopartículas formadas no vidro são de Pb com densidade compatível com a que seria observada para o Pb *bulk*.

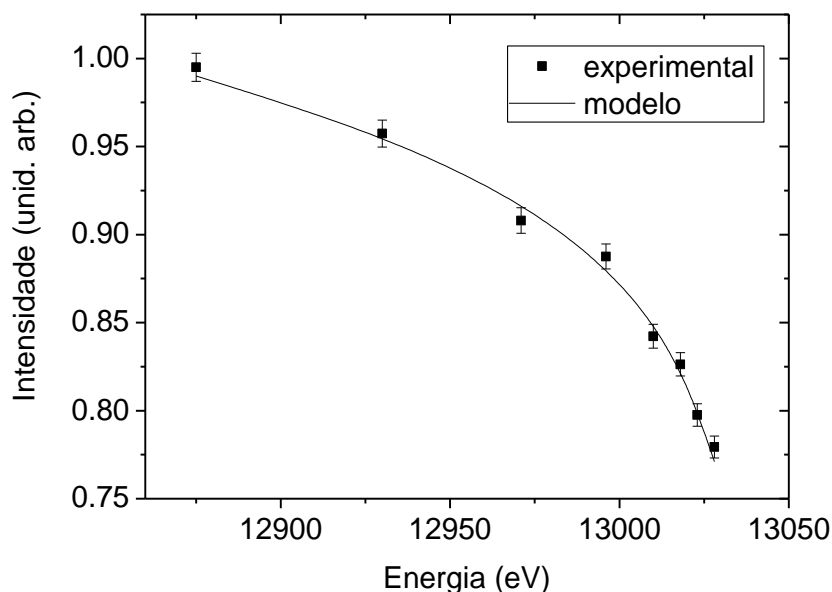


Figura 5.11: (Símbolos) Intensidade de SAXS integrada como função da energia, para curvas de SAXS medidas e (curva contínua) intensidade calculada, determinada a partir das densidades eletrônicas assumindo que as NPs são de Pb e que a matriz possui a composição nominal (moléculas na mesma proporção em que os reagentes foram adicionados). As curvas estão normalizadas por um fator de escala para melhor comparação.

5.3.2 Estudos da cinética de formação e crescimento das nanogotas de Pb por SAXS

5.3.2.1 Descrição do procedimento utilizado nos experimentos de SAXS *in situ*

Nesta seção serão descritos os resultados dos estudos por SAXS dos vidros com diferentes concentrações de PbO, medidos durante o tratamento isotérmico dos mesmos em diferentes temperaturas. As medidas de SAXS foram obtidas utilizando-se um detector CCD sensível à posição bidimensional. Os experimentos foram realizados na linha de luz SAXS2 do *Laboratório Nacional de Luz Síncrotron*, Campinas, SP.

O detector é alinhado ao feixe de raios X incidente, e posterior alinhado com a amostra. Temos que parte do feixe direto não sofre espalhamento ou outra interação resultando no feixe transmitido, tendo assim uma alta intensidade. Uma intensidade muito alta ao atingir o detector pode causar uma saturação e, assim, pode danificá-lo. Então, é posto um bloqueador do feixe transmitido antes de atingir o detector, conhecido como *beam-stopper*.

As medidas de SAXS durante os tratamentos térmicos foram coletadas em intervalos de 50 segundos. Os resultados mostram que o espalhamento das amostras é isotrópico, - ou seja, é função somente do módulo do vetor de espalhamento. Assim, para cada medida é gerada uma imagem bidimensional pelo detector. As intensidades dos píxeis correspondentes a vetores de espalhamento com mesmo módulo podem ser somadas e o valor médio da intensidade por pixel é calculado. Por fim obtém-se a curva de intensidade espalhada I em função de q . Este procedimento é repetido para cada um dos padrões de intensidade coletado. Como resultado tem-se um conjunto de diversas curvas, cada uma correspondendo à intensidade de SAXS da amostra para um dado instante de tratamento térmico. A Figura 5.12, abaixo, mostra um esquema do arranjo experimental numa medida de SAXS.

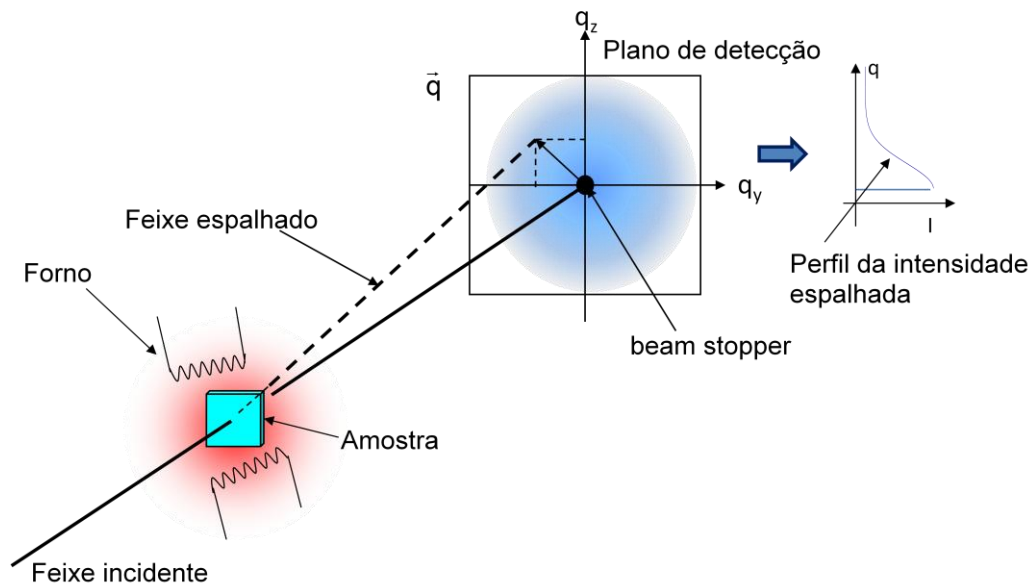


Figura 5.12: Esquema mostrando a captação dos raios X espalhados pela amostra a baixo ângulo. Onde o feixe incide perpendicularmente na amostra, que se encontra em um forno a temperaturas selecionadas para tratamento. Da imagem espalhada obtida do detector CCD, temos o perfil da intensidade de SAXS I versus módulo do vetor de espalhamento q .

Os padrões de intensidades de SAXS obtidos foram submetidos a uma rotina de integração. Para tal tarefa foi utilizando o programa *Mathematica 5.2* [58], obtendo-se assim os perfis da intensidade em função do módulo do vetor de espalhamento, q . Sabemos que o módulo de q , visto no Capítulo 3, é dado por $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$, onde o comprimento de onda λ da radiação utilizada foi de $1,078\text{\AA}$ (11,5 eV), como mostrado esquematicamente na Fig. 5.12.

Para remover o espalhamento parasita, que se soma a intensidade espalhada pela amostra, são coletados dados sem a presença da amostra e nas mesmas condições em que são

realizadas as medidas das amostras, esta intensidade é conhecida como intensidade parasita. A intensidade parasita é submetida à mesma rotina de integração sofrida pela imagem espalhada pela *amostra + parasita*.

Então, para analisarmos apenas a intensidade espalhada pelo vidro contendo as nanoestruturas, é subtraída da intensidade espalhada pela amostra a contribuição parasita. Finalmente a intensidade resultante das integrações é submetida a uma normalização pela intensidade do feixe de raios X incidente, necessária para levar em conta a queda da intensidade de raios X produzida pela fonte de radiação síncrotron. Esse mesmo processo foi aplicado a todas as curvas de $I \times q$ que aqui serão estudadas.

5.3.2.2 Modelagem das curvas de SAXS

Em trabalho realizado em 2013, o vidro com composição $52\text{PbO}-45\text{B}_2\text{O}_3-3\text{SnO}_2-3\text{Pb}$, preparado numa temperatura menor (700°C), foi estudado por SAXS *in situ*. Naquele estudo o vidro sofreu tratamento isotérmico a 376 , 397 e 406°C , onde se estudou a cinética de formação e crescimento de nanogotas de Pb [23]. O que se observou é que ao utilizar um modelo teórico de partículas diluídas homogêneas em um vidro também homogêneo - com densidade eletrônica constante, o ajuste teórico às curvas de intensidade espalhada experimental não tinham uma boa concordância para a região correspondente a pequenos valores do módulo do vetor de espalhamento. Observou-se que para valores de q pequeno a intensidade experimental era menor do que a calculada.

A intensidade espalhada para $q \rightarrow 0$ pode sofrer uma diminuição, inclusive apresentando um máximo em valores q diferente de zero, nas seguintes situações: (i) mudança de fase na matriz durante o tratamento por decomposição spinodal [32]; (ii) interferência das ondas espalhadas pelas diversas partículas - isso pode ocorrer quando a densidade numérica de nanopartículas for alta [26, 27, 42], e (iii) surgimento, ao redor das nanopartículas, de uma camada com densidade eletrônica menor do que a densidade eletrônica a uma distância maior das mesmas [25, 60, 61].

Do tratamento térmico submetido à lâmina de vidro onde não havia a adição de SnO, como vimos no Capítulo 4, não se tinha uma variação da intensidade (mostrando a não formação de nanoagregados na matriz sem a adição de SnO) [23]. Esse resultado permitiu concluir que, para as composições e tempos de tratamento estudados não havia separação de fases na matriz, descartando a possibilidade (i), citada acima.

Naquele caso, a segunda possibilidade para o comportamento observado foi também descartado, pois utilizando o modelo *Percus-Yevick* [43] para descrever a função de interferência da intensidade espalhada pelas nanopartículas de Pb, o resultado obtido sugeria que, se assumisse uma distribuição homogênea das NPs no vidro, a fração em volume ocupada pelas nanopartículas na matriz seria superior à possível, diante das porcentagens molares utilizadas na fabricação do vidro [23].

Tendo em vista os resultados acima, as curvas de SAXS naquele caso foram analisadas assumindo a existência de uma camada em torno das nanopartículas, onde a densidade eletrônica era menor do que a densidade eletrônica média do vidro.

As intensidades de SAXS dos vidros aqui estudados $x\text{PbO}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3-2\text{SnO}$ (% mols) com composição $x=45, 50, 55, 60$ preparados numa temperatura mais alta (780°C) tiveram comportamento similar ao do vidro $55\text{PbO}-45\text{B}_2\text{O}_3-3\text{SnO}-3\text{Pb}$ no que se refere ao desvio – para valores menores – da intensidade de SAXS na região de baixos ângulos de espalhamento. Na Figura 5.13 temos como exemplo o melhor ajuste teórico aplicado a curvas de SAXS experimental da amostra com composição $53\text{PbO}-45\text{B}_2\text{O}_3-2\text{SnO}_2-2\text{Pb}$ tratada à 443°C , utilizando como modelo partículas esféricas homogêneas em baixa concentração imersa em uma matriz com densidade eletrônica constante.

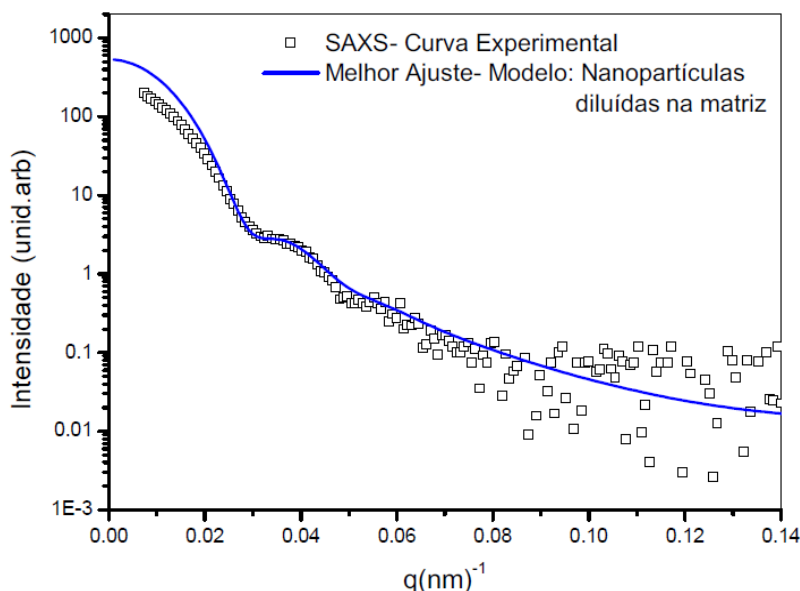


Figura 5.13: Melhor ajuste (linha contínua azul) a curva experimental (símbolos), utilizando um sistema que se tem nanogotas de Pb diluídas na matriz vítrea como modelo para descrever I versus q .

Imagens de TEM em vidros similares [32] mostram que quando uma camada de depleção em torno da nanopartícula existe, onde a concentração atômica é bem menor do que a concentração de átomos longe das nanopartículas, a presença da camada de depleção pode ser claramente observada. Para os vidros estudados na presente dissertação ($x\text{PbO}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3-2\text{SnO}$ (%mols)), as imagens obtidas por TEM não apresentaram nenhuma evidência da formação de uma camada de depleção em torno das nanopartículas de chumbo, mesmo quando as medidas foram realizadas com elétrons de menor energia, para os quais se esperaria um melhor contraste (Figuras 5.1 e 5.3). Por outro lado, a análise por TEM, de diferentes grãos, mostrou regiões onde a presença das nanopartículas se dava em grande quantidade, enquanto que em outras regiões quase não havia nanopartículas. Além disso, simulações levando em conta a diminuição possível na concentração de Pb nas proximidades das NPs mostrou que esse efeito afetaria a intensidade de SAXS apenas levemente.

Na tabela 5.4 estão mostrados os valores das densidades eletrônicas do vidro inicial, onde a concentração de Pb no vidro é máxima, já que aqui as NPs ainda não se formaram, e a densidade eletrônica do mesmo vidro sem átomos de Pb dissolvidos na matriz, condição esta que representa a menor densidade eletrônica possível. Essas densidades foram calculadas utilizando os valores tabelados para o número atômico e a massa atômica dos elementos e a densidade do vidro como sendo $6,92 \text{ g/cm}^3$ (determinada experimentalmente a partir da medida do volume e massa). Os cálculos foram feitos para a composição (a) $53\text{PbO}-45\text{B}_2\text{O}_3-2\text{SnO}_2$ (%mols) e (b) $53\text{PbO}-45\text{B}_2\text{O}_3-2\text{SnO}_2 + 2\text{Pb}$ (%mols).

Tabela 5.4: Densidade eletrônica próximo e longe das nanopartículas de Pb formada no vidro

	Número de elétrons na composição	Massa Molecular (u.m.a)	Densidade Eletrônica (elétrons/cm ³)
Vidro sem Pb	6680 e	15678.1	1.77553×10^{24}
Vidro com Pb	6516 e	15263.7	1.77898×10^{24}

A densidade eletrônica é obtida da relação:

$$d_{\text{eletrônica}} = (\text{Número de Elétron} \times \text{constante de Avogadro}) / \text{Volume molar}$$

e o volume molar é dado por: $\text{Volume molar} = \text{Massa Molecular} / 6,92$.

Da tabela acima vemos que as diferenças entre as densidades eletrônicas é muito pequena. Diante desses resultados, dados de TEM e das diferenças de densidades com e sem

formação de nanopartícula (Tabela 5.4), o modelo de intensidade espalhada, com contribuição de uma camada empobrecida, ou seja, região de difusão ao redor da NP de Pb, foi descartado.

Esses resultados nos levaram a concluir que, para os vidros aqui estudados, o comportamento observado para pequenos valores de q deve estar associado à interferência no espalhamento das nanopartículas, consequência da correlação espacial entre elas, que surge quando estão presentes em alta concentração (alta quantidade de nanopartículas por unidade de volume) [26].

Assim, a modelagem adotada para descrever as curvas de SAXS experimental no presente estudo foi realizada assumindo que o desvio na intensidade de SAXS observada na região de q 's pequenos se deve à interferência causada pela grande concentração de nanopartículas em certas regiões dos vidros [26, 43].

A interferência das intensidades espalhadas foi vista na seção 3.1.2 do Capítulo 3, onde é descrita a intensidade espalhada para sistemas concentrados. Como vimos, a contribuição no perfil da intensidade de SAXS para esse efeito é dado pelo fator de estrutura $S(q,R)$.

É esperado que após a formação de um núcleo estável - que dará origem a uma nanopartícula - ocorra uma diminuição da concentração do soluto na mesma região, diminuindo a probabilidade de formação de uma nova nanopartícula. Como resultado desse processo é esperado que o aparecimento de novas nanopartículas se dê fora dessa região, cujo tamanho depende entre outros parâmetros do coeficiente de difusão. Quando muitas nanopartículas são formadas nessas condições - dando origem a uma grande concentração de nanopartículas, que apresenta certa correlação espacial -, as ondas de raios X espalhadas pelas nanopartículas interferem e a intensidade total não é mais simplesmente a soma das intensidades espalhadas geradas por cada partícula (esse é o caso descrito no Cap.3 como sendo o espalhamento por sistemas diluídos). No presente estudo esse efeito de interferência foi modelado assumindo o modelo LMA, descrito na seção 3.1.2.1 (Cap.3), nessa aproximação é assumido que exista certa correção entre o tamanho das NPs e seu espaçamento médio.

Logo, o perfil da intensidade de SAXS será descrita pela equação (3.53). Com o modelo LMA para descrever a intensidade de raios X espalhada I , os melhores acordos entre as curvas experimentais e as curvas ajustadas foram obtidos quando uma função gaussiana foi usada para descrever a função distribuição de raios dos nanocristais $N(R,t)$, sendo essa dada por:

$$N(R) = A \exp \left[-\frac{(R - \langle R \rangle)^2}{2\sigma^2} \right]$$

onde $\langle R \rangle$ é o raio médio das nanogotas de Pb e σ é o desvio quadrático médio. A relação de σ com a dispersão relativa em tamanho δ é: $\delta = \sigma / \langle R \rangle$.

A partir das funções $N(R,t)$, com as relações descritas pelas equações 3.38, 3.39, 3.40 (dadas no Capítulo 3) foi possível a determinação da dependência temporal do: raio médio, densidade numérica (em escala relativa) e dispersão relativa em tamanho das nanogotas. A análise comparativa destes parâmetros e a intensidade de SAXS integrada – que é proporcional ao volume total das nanopartículas –, tomada em diferentes períodos ao longo do tratamento térmico, permitiu a determinação dos mecanismos envolvidos no crescimento dos nanocristais de chumbo.

Uma rotina computacional utilizando o modelo acima foi então aplicada para descrever o perfil da intensidade de SAXS. A Figura 5.14 mostra o melhor ajuste obtido para $I \times q$, para um perfil da intensidade de SAXS (linha vermelha), de uma das amostras durante o tratamento isotérmico. Esse perfil é mostrado apenas como exemplo, o bom resultado é obtido para todos os perfis de $I \times q$ coletados durante o tratamento térmico da amostra, sendo também obtido para as outras composições, e em todas as temperaturas estudadas. Podemos ver que, para pequenos valores do módulo do vetor de espalhamento q , o modelo LMA se ajusta melhor a intensidade de SAXS experimental em relação ao modelo onde não se leva em consideração a interferência entre a intensidade espalhada pelas partículas (linha verde).

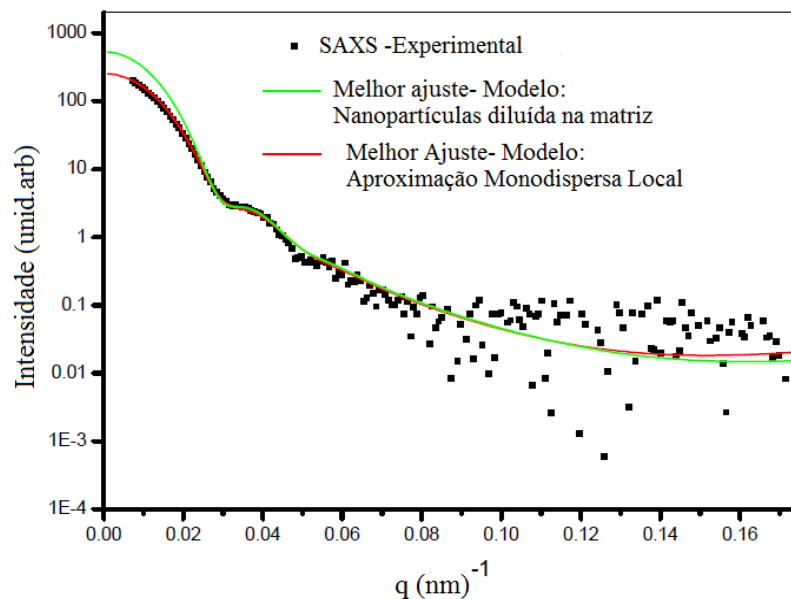


Figura 5.14: Melhor ajuste usando: o modelo LMA (linha contínua vermelha), e o modelo de nanopartículas de Pb diluídas na matriz (linha contínua verde) para descrever I versus q .

5.3.2.3 Resultados dos estudos por SAXS *in situ*

Da teoria clássica de nucleação e crescimento temos que os átomos de Pb, homogeneamente dispersos no interior da matriz vítrea, formam núcleos por processos estatísticos e crescem quando o núcleo se torna estável, dado pelo processo de difusão dos átomos no vidro, a medida que consome o material de Pb disponível. Nesta seção serão descritos os resultados obtidos para o processo de nucleação e crescimento das nanopartículas de Pb, através da análise das curvas de SAXS para os vidros com diferentes composições utilizando o modelo descrito na seção anterior.

I) Vidros com composição 40PbO - 60B₂O₃ - 2SnO e 45PbO - 55B₂O₃ - 2SnO (% em mol)

Para o vidro com a menor concentração de PbO nenhuma evolução da curva de espalhamento – comparada ao espalhamento antes do tratamento – pode ser observada durante todo o período em que a amostra foi submetida aos tratamentos térmicos, inclusive para as medidas feitas acima da temperatura de transição vítrea para esta composição (~454°C).

Já para o vidro com composição 45PbO - 55B₂O₃ - 2SnO (% em mol) uma pequena evolução pode ser observada durante os tratamentos nas diversas temperaturas estudadas. Por outro lado, devido ao baixo valor da intensidade espalhada, não foi possível extrair parâmetros estruturais precisos.

Observou-se também que, para estas duas composições os vidros não sofreram mudança apreciável de coloração, permanecendo essencialmente transparentes à luz visível (assim como estavam antes dos tratamentos térmicos).

II) Vidro com composição 50PbO - 50B₂O₃ - 2SnO (% em mol)

A matriz vítrea com concentração de 50PbO % em mol foi analisada por SAXS *in situ*, durante o tratamento térmico em três temperaturas que estão mostradas no esquema da figura 5.15.

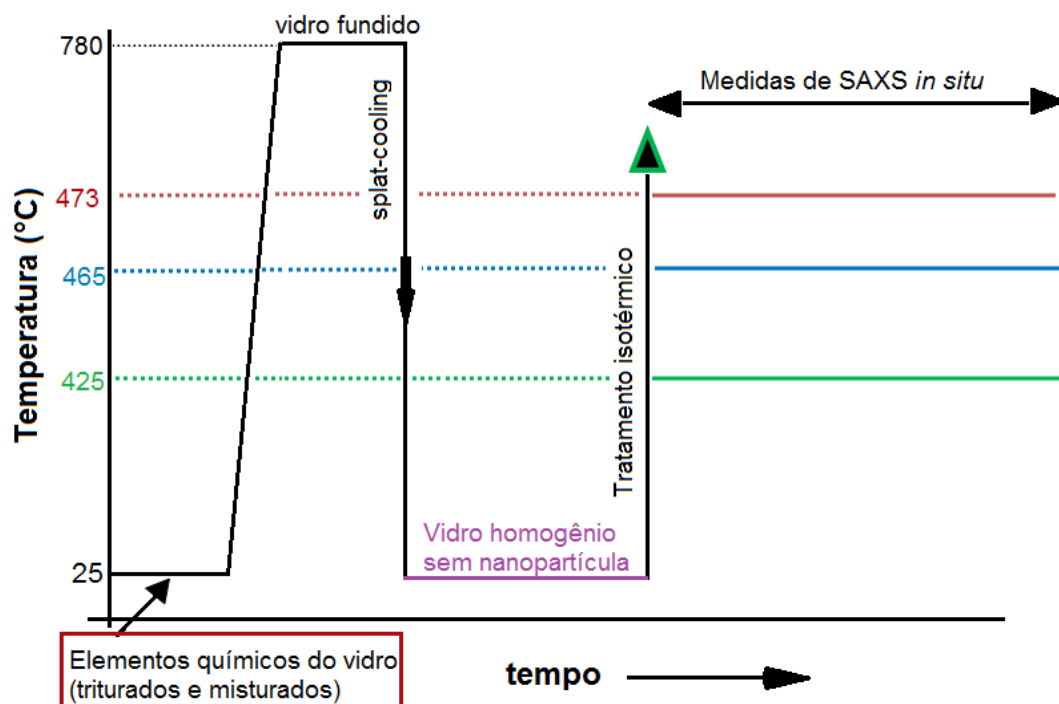


Figura 5.15: Esquema mostrando todo o processo realizado no estudo do vidro fabricado com composição $50PbO-50B_2O_3-2SnO$, inicialmente temos a junção dos elementos que irão formar o vidro e após a fusão os materiais são submetidos um resfriamento rápido. Tendo como resultado as lâminas de vidro, que então são submetidas a tratamento isotérmico em diferentes temperaturas, ao mesmo tempo eram coletados os dados de SAXS.

Para a menor temperatura à qual as lâminas de vidro foram submetidas, 425°C , observa-se durante a coleta de dados que as curvas de intensidade espalhada em função do módulo de q não sofria uma variação significativa, então a amostra foi deixada sob tratamento durante 75 minutos. Ao mesmo tempo, se coletava o resultado de SAXS como o objetivo de obter alguma evolução. Na Figura 5.16(a) temos as curvas de SAXS experimental para a primeira e última imagem coletada. Observa-se uma pequena evolução na intensidade, mas o perfil geral da curva permanece com a mesma aparência. Na Figura 5.16 (b) temos o melhor ajuste teórico, em azul, obtido das curvas de SAXS experimental.

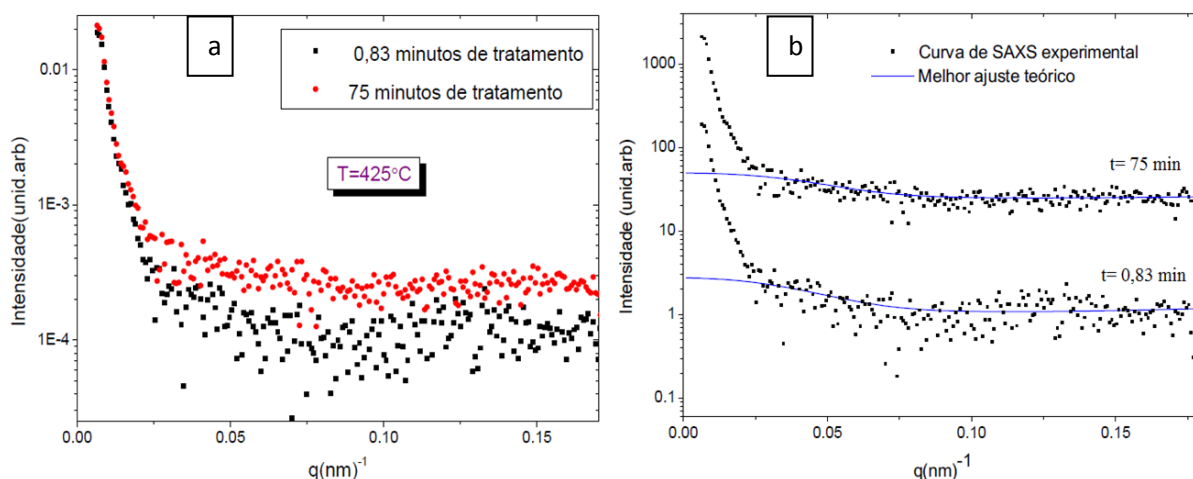


Figura 5.16: (a) Curvas de SAXS *in situ* de dois períodos (inicial e final) do tratamento isotérmico a 425°C para a amostra com concentração de 50PbO. O ruído alto é devido à pequena contribuição das nanopartículas no espalhamento; (b) Melhor ajuste teórico obtido para as curvas de SAXS experimental mostradas em (a) utilizando a Equação (3.53).

Os parâmetros que caracterizam as nanogotas espalhadoras nos dois períodos de tratamento 0,83 (tempo em que a amostra ficou tratando, sendo esse o tempo para se coletar a primeira imagem 2D de SAXS) e 75 minutos (tempo total que a amostra foi tratada, última imagem D de SAXS) são apresentados na Tabela 5.6 abaixo:

Tabela 5.6: Parâmetros obtidos através do ajuste das curvas de SAXS experimental, mostradas na Figura 5.17.b, onde foi obtida a função distribuição de raios $N(R)$, usando do resultado da mesma e das equações (2.13), (3.39) e (3.40) é determinado os parâmetros estruturais das nanopartículas.

	t = 0,83 minutos	t = 75 minutos
Raio Médio $\langle R \rangle$	$21,2 \pm 0,6 \text{ \AA}$	$21,7 \pm 0,6 \text{ \AA}$
Dispersão relativa em tamanho $\sigma/\langle R \rangle$	$0,74 \pm 0,02$	$0,71 \pm 0,02$
Densidade Numérica de Partículas n_t	$6 \times 10^{-12} \text{ (unid.arb)}$	$8,8 \times 10^{-12} \text{ (unid.arb)}$

Vemos que, apesar da densidade numérica de partículas na amostra ter aumentado, não houve evolução do tamanho das nanogotas nessa temperatura, dentro dos erros experimentais. Então as amostras com concentração de 50PbO foram submetidas a tratamentos térmicos em temperaturas mais altas, sendo elas: 465°C e 473°C . As Figuras 5.17, 5.18 e 5.19 mostram como varia o raio médio, a dispersão relativa em tamanho e a densidade numérica (em escala relativa) das nanopartículas com o tempo de tratamento térmico. Nesse caso as amostras tiveram a sua intensidade de SAXS medida por cerca de 1h.

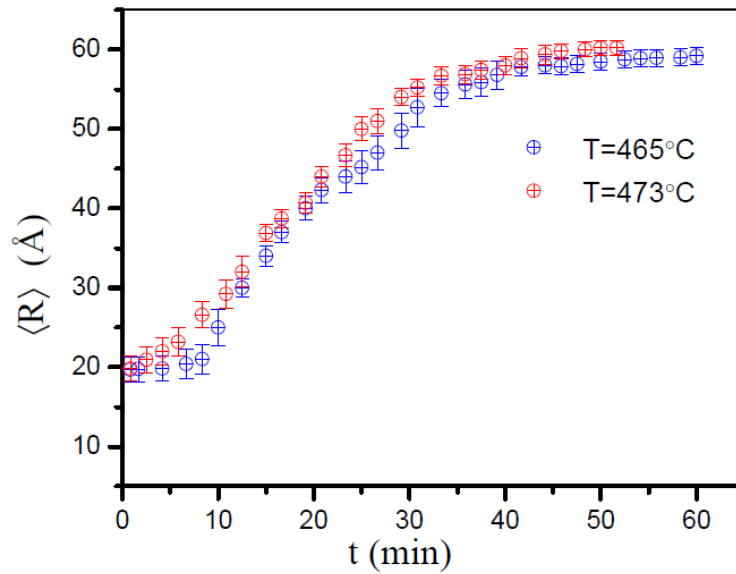


Figura 5.17: Variação do raio médio das nanogotas de Pb no vidro submetido as temperaturas de 465°C e 473°C , obtido das curvas de SAXS coletadas in situ durante todo o período de tratamento térmico.

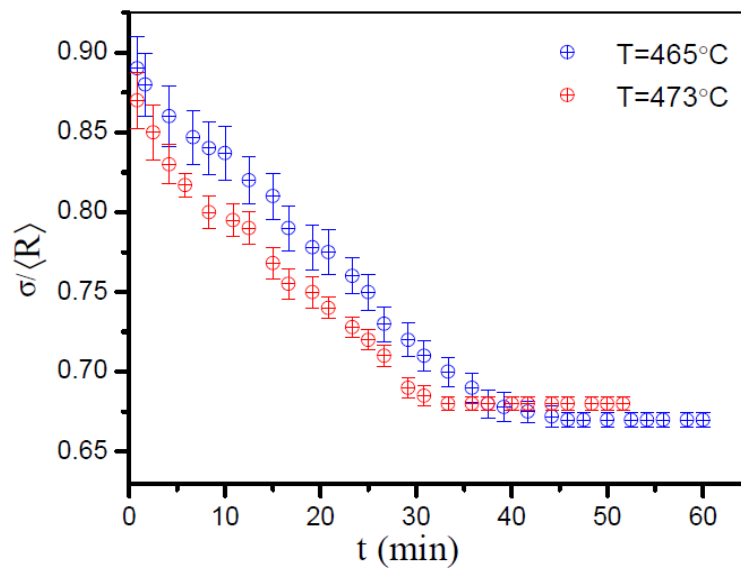


Figura 5.18: Variação da dispersão em tamanho das nanogotas de Pb durante o tratamento, com valores de $\sigma/\langle R \rangle$ aproximadamente iguais no final do tratamento térmico para as diferentes temperaturas. O valor de dispersão para a menor temperatura em que a lâmina de vidro foi submetida, 465°C , $\sigma/\langle R \rangle = 0,67 \pm 0,01$ e as tratadas a 473°C $\sigma/\langle R \rangle = 0,68 \pm 0,01$.

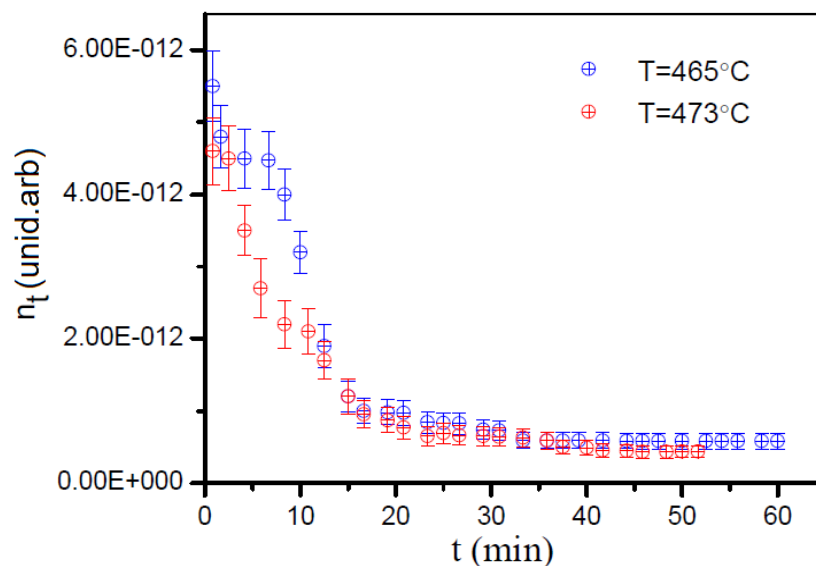


Figura 5.19: Vemos a variação da densidade numérica das nanogotas durante o tratamento térmico, vemos que o maior número delas é obtido para a menor temperatura de tratamento que o vidro foi submetido. A queda inicial nos indica a presença de pequenos núcleos já presentes no vidro, com tamanho tal que não consegue vencer a barreira de energia para permanecer crescendo, então acabam se dissolvendo rapidamente nos primeiros minutos de tratamento.

Da Figura 5.17 vemos que nanopartículas de Pb com raio médio de cerca de 2 nm estão presentes já no início dos tratamentos térmicos, o que sugere que elas tenham se formado ainda durante o resfriamento do vidro fundido. Notamos ainda que após um período inicial durante o qual o raio médio quase não varia (cerca de 10 min), o raio médio sofre um crescimento em uma mesma taxa para ambas as temperaturas. Após cerca de 30 min as NPs continuam crescendo, mas agora a uma taxa menor.

A dispersão relativa em tamanho diminuiu com o tempo de tratamento térmico permanecendo constante nos minutos finais (Fig. 5.18). A densidade numérica de partículas é maior no início do tratamento e depois decai continuamente (Fig. 5.19).

Os comportamentos observados sugerem que uma fração das nanopartículas já existentes no vidro inicial (sem tratamento térmico) possuem raio inferior ao raio crítico R_c para as temperaturas de tratamento utilizadas e acabam se dissolvendo nos instantes iniciais de tratamento [32]. Por outro lado, a fração de núcleos com raio maior que o raio crítico e outros formados durante o tratamento isotérmico continuam crescendo.

Através da intensidade de SAXS integrada Q , podemos obter o volume total ocupado pelas nanopartículas como função do tempo de tratamento térmico, já que como vimos no

Capítulo 3, $Q \propto \varphi$. A Figura 5.20 nos mostra o perfil da variação de $Q(t)$ para as duas temperaturas.

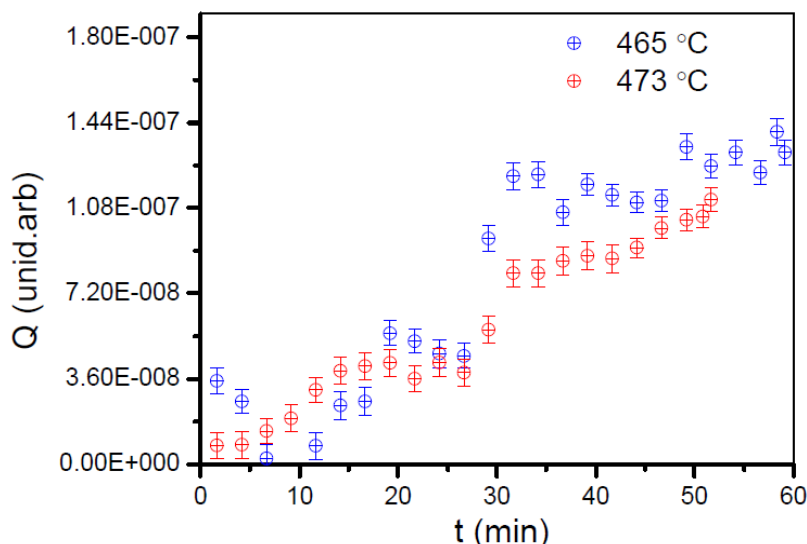


Figura 5.20: Variação do volume total ocupado pelas nanogotas no vidro fabricado com concentração de 50PbO, durante o período em que a matriz vítria foi tratada a 465 e 473 °C.

Da Figura 5.20 vemos uma pequena variação de Q nos períodos iniciais de tratamento e após aproximadamente 15 minutos, para as duas temperaturas, é observado um contínuo aumento do volume total ocupado pelas nanogotas. Após cerca de 30 min a fração em volume aumenta, mas a uma taxa menor.

III) Vidro com composição 55PbO - 45B₂O₃ - 2SnO (% em mol)

Para o vidro fabricado com a composição 55PbO - 45B₂O₃ - 2SnO, após a fusão temos átomos de chumbo dispersos no interior das lâminas. Elas foram submetidas a diferentes temperaturas de tratamento isotérmico. Durante o período em que eram tratadas termicamente eram coletadas as imagens de espalhamento a raios X a baixo ângulo, as observações feitas durante o tratamento térmico estão apresentadas na Tabela 5.7, que nos traz as temperaturas estudadas e o período de tratamento.

Tabela 5.7: Observações das curvas de SAXS experimental feitas durante a tratamento isotérmicos das lâminas de vidro com composição $53\text{PbO} - 45\text{B}_2\text{O}_3 - 2\text{SnO}_2 - 2\text{Pb}$ (% em mol).

Temperatura (°C)	Observação das intensidades de SAXS	Tempo de Tratamento Térmico (minutos)
414	Pouca evolução no perfil de SAXS	117,5
426	Apresenta evolução no perfil de SAXS durante o tratamento	103,33
433	Apresenta evolução no perfil de SAXS durante o tratamento	75,83
436	Apresenta evolução no perfil de SAXS durante o tratamento	42,5
443	Apresenta evolução no perfil de SAXS durante o tratamento	27,5

A intensidade de SAXS mostrada na Figura 5.21 foi obtida da amostra tratada a 443°C por 27,5 minutos. Da imagem temos o perfil de espalhamento da amostra nessa temperatura, onde vemos a presença de halos bem definidos. Esse perfil de espalhamento, (mostrando a presença de vários máximos secundários) foi observado somente nesta temperatura. Esse perfil de espalhamento indica uma estreita distribuição em tamanho dos nanoagregados na matriz.

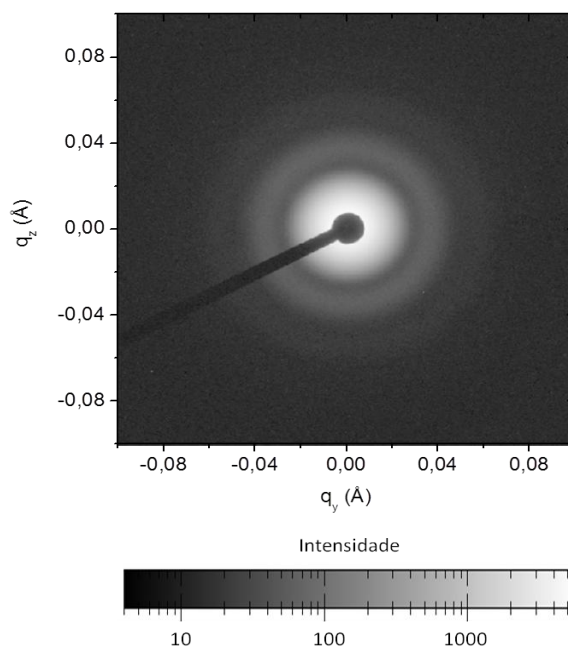


Figura 5.21: Intensidade de SAXS das nanogotas esféricas de Pb, utilizando o programa FIT2D, correspondente a amostra tratada a 443°C medida por um detetor 2D com uma distância de 2,5 metros da amostra.

Após a devida subtração da intensidade parasita e normalização das intensidades, temos como resultado as curvas de SAXS experimentais para todo o período de tratamento térmico, mostradas na Figura 5.22. Da figura vemos a evolução do perfil das intensidades I em função do módulo do vetor de espalhamento $|\vec{q}|$ para a lâmina de vidro tratada isotermicamente a 443°C durante um período de 27,5 minutos, onde podemos observar que a intensidade sofre uma rápida variação de I a baixo ângulo. O aumento da intensidade em pequenos valores de $|\vec{q}|$ representam um crescimento dos nanoagregados durante o tratamento isotérmico sofrido pelo vidro.

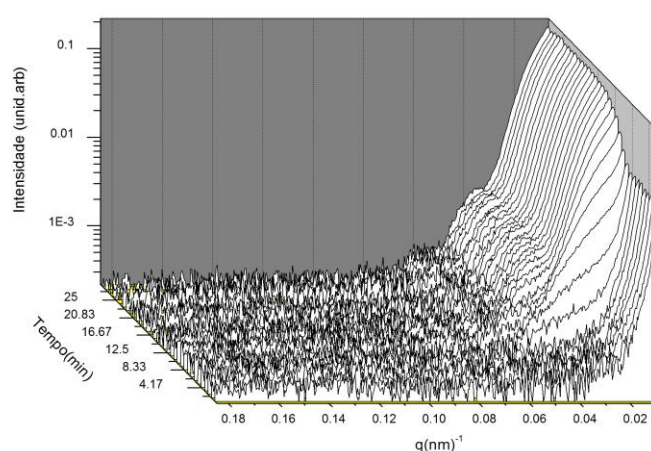


Figura 5.22: Curvas de intensidade de SAXS in situ a 443°C, para o vidro com composição 55PbO-45B₂O₃-2SnO (% em mol).

As Figuras 5.23 e 5.24 mostram as curvas experimentais (símbolos) e as correspondentes ao melhor ajuste aos dados experimentais (curva contínua, em vermelho) para as amostras tratadas a 443 °C e 433 °C, respectivamente. Para melhor clareza nos gráficos, as curvas foram multiplicadas por potências crescentes de 10 e somente quatro curvas (correspondentes aos tempos indicados) estão mostradas. O mesmo procedimento foi utilizado para as temperaturas 436, 426 e 414 °C. A partir do procedimento de melhor ajuste, usando o modelo LMA descrita pela equação (3.53), foram obtidas as funções $N(R, t)$ para as diversas curvas, cada uma correspondente a um dado período de tratamento térmico t .

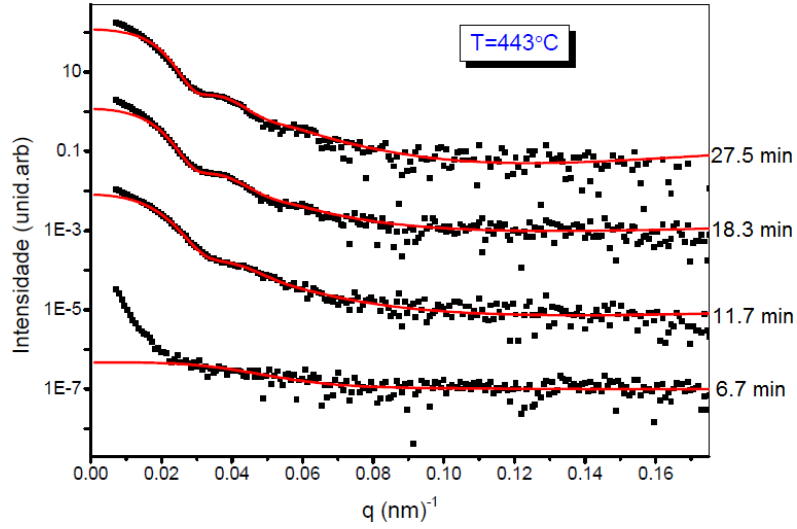


Figura 5.23: Intensidade de SAXS experimental (símbolos) e melhor ajuste (linha contínua vermelha) para alguns tempos de tratamento térmico (mostrados a direita, ao lado de cada curva). A partir do ajuste as curvas experimentais obtêm-se a função distribuição de raios $N(R)$ nos diferentes tempos em que a amostra foi tratada isotermicamente, possibilitando determinar os parâmetros que descrevem o sistema.

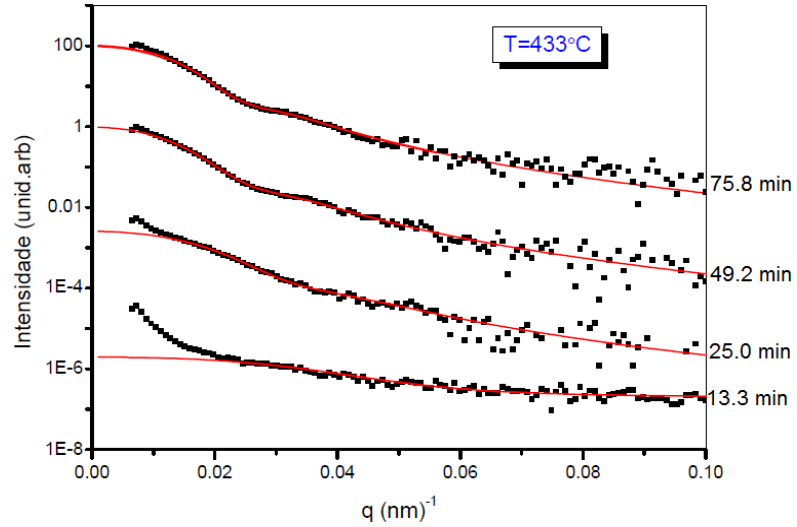


Figura 5.24: Na linha pontilhada, em preto, temos a curva de SAXS experimental obtida para a lâmina de vidro tratada a 433°C e em vermelho, linha contínua, temos o melhor ajuste teórico obtido para as curvas de SAXS.

Das equações (2.13), (3.39) e (3.40) temos que a densidade numérica n_t , o raio médio $\langle R \rangle$ e a distribuição relativa em tamanho $\sigma / \langle R \rangle$ podem ser determinadas a partir da função $N(R)$. Para as temperaturas em que o vidro $55\text{PbO}-45\text{B}_2\text{O}_3-2\text{SnO}$ foi tratado foram obtidos os parâmetros que mostram a formação e crescimento das nanogotas de Pb durante o tratamento isotérmico. A seguir, serão mostrados os resultados para $\langle R \rangle(t)$, $\sigma / \langle R \rangle(t)$, $n_t(t)$ para as temperaturas estudadas.

Raio Médio

A Figura 5.25 mostra a dependência do raio médio como função do tempo de tratamento térmico para diferentes temperaturas nas quais o processo de crescimento das nanogotas neste vidro foi estudado. Como resultado, vemos que o raio médio, já no início do tratamento térmico, possui um tamanho que varia entre 11 e 25 Å. Após um período inicial (~10 min) durante o qual $\langle R \rangle$ se mantém aproximadamente constante, podemos ver que, para todas as temperaturas estudadas, $\langle R \rangle$ cresce rapidamente. Após esse período de rápido crescimento temos que os nanoagregados crescem em uma taxa bem menor.

O fato de o tamanho inicial ser relativamente grande para núcleos sendo formados no início do tratamento nos leva a concluir que, durante o processo de *quenching* (resfriamento dos vidros a alta temperatura) já há um pequeno número de partículas que se formam. Esse tamanho inicial pode ser o suficiente para a partícula ser estável e continuar crescendo durante o tratamento térmico, ou os núcleos com tamanho menor que o raio crítico se dissolvem novamente na matriz à medida que novos núcleos são formados com o material disponível.

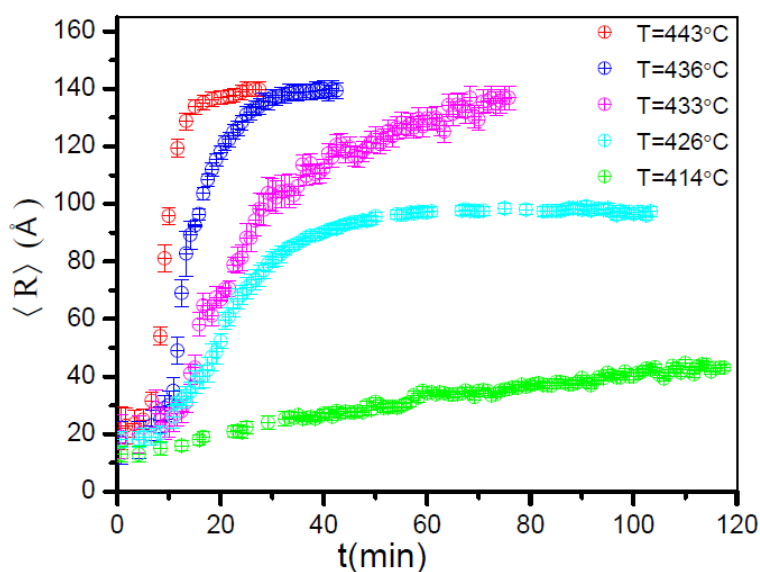


Figura 5.25: Evolução do raio médio, $\langle R \rangle$, em todo o período de tratamento isotérmico no vidro 55PbO - 45B₂O₃ - 2SnO(% em mol).

O raio médio para a menor temperatura de tratamento, 414°C, apresentou uma pequena variação durante os 117,5 minutos de tratamento, o que nos mostra que a mobilidade dos átomos de Pb na matriz era pequena limitando a taxa de crescimento das nanogotas.

Para as outras temperaturas em que a matriz com concentração de 55PbO % em mols foi submetida, 426 - 443°C, temos que o $\langle R \rangle$ cresce até um determinado tempo de tratamento, a partir do qual não ocorreu mais variação significativa. Esse perfil nos diz que a matriz

alcançou sua saturação e houve uma estabilidade termodinâmica, e não se observa mais variação no crescimento dos nanoagregados de chumbo.

Dispersão Relativa em Tamanho

Os resultados para a dispersão relativa em tamanho para as diversas temperaturas estudadas estão dados na Figura 5.26.

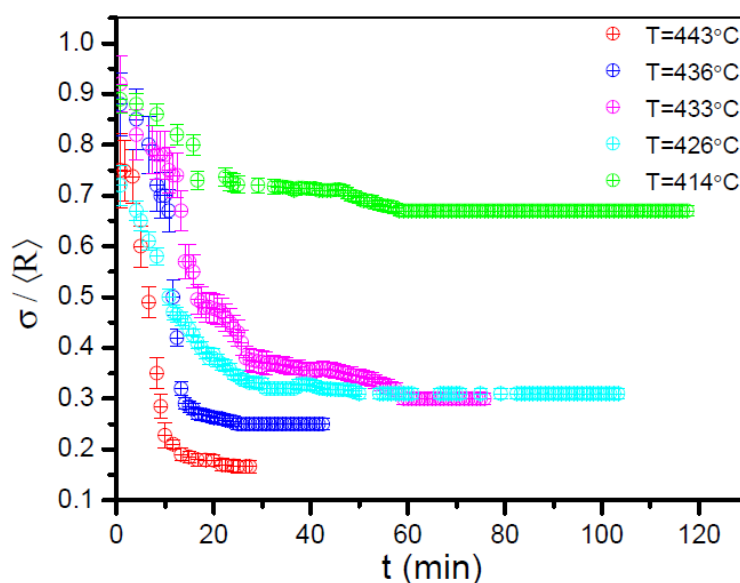


Figura 5.26: Dispersão relativa em tamanho obtido do melhor ajuste as curvas de SAXS *in situ* durante a cinética de formação e crescimento de nanoagregados de Pb.

Da Fig. (5.25) temos que a dispersão relativa de tamanho $\sigma/\langle R \rangle$ decresce no início do tratamento e no período final permanece constante para todas as temperaturas estudadas. Da distribuição relativa em tamanho final alcançada nas diferentes temperaturas, vemos que, à medida que a temperatura de tratamento aumenta, as nanogotas formadas apresentam uma dispersão em tamanho menor. Como foi mostrado na Figura 5.20 (imagem 2D de SAXS para essa composição), em que a lâmina de vidro foi tratada em uma temperatura de 443°C, vimos a presença de máximos e mínimos na intensidade espalhada, indicando uma estreita distribuição de tamanhos, da Fig. (5.26) temos essa distribuição de raios determinada, e como podemos perceber, essa temperatura apresentou uma pequena dispersão em tamanho, onde $\sigma/\langle R \rangle = 0,165 \pm 0,003$.

Densidade Numérica de Partículas

Os resultados obtidos para a densidade numérica de partículas n_t estão mostrados na Figura 5.27. O comportamento de n em função do tempo indica que já no início do tratamento haviam núcleos formados. Nos estágios iniciais de tratamento se nota uma contínua diminuição no número de nanogotas, possivelmente porque muitas delas possuem raio menor do que o raio crítico R_c e, assim, acabam se dissolvendo na matriz.

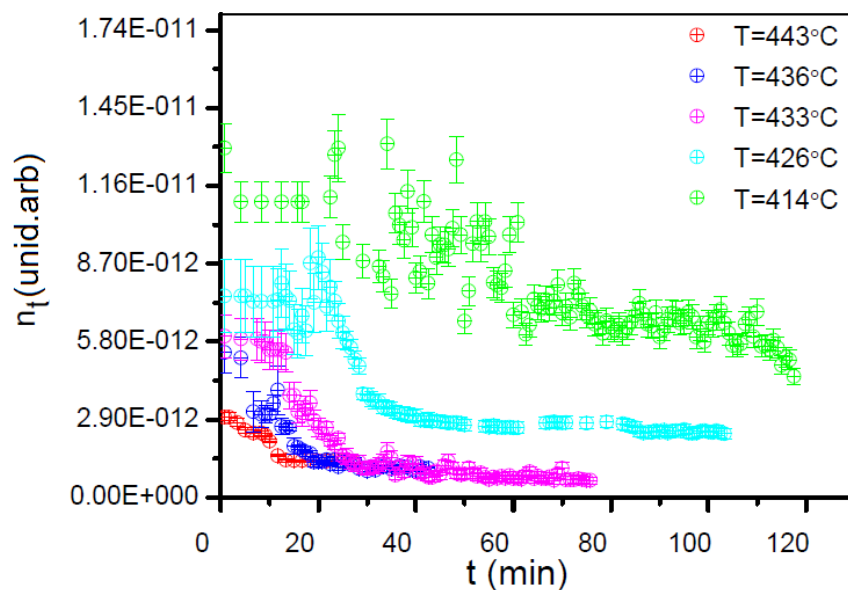


Figura 5.27: Perfil de variação da densidade numérica de nanoagregados na matriz vítrea durante o tratamento térmico obtida das curvas de SAXS *in situ*.

Os resultados nos mostram que a densidade numérica de partículas aumenta à medida que a temperatura de tratamento diminui. A amostra tratada na menor temperatura, $T = 414^\circ\text{C}$, possui uma densidade numérica de partículas muito maior que as tratadas a temperaturas mais elevadas. Esse resultado é esperado, já que a taxa de nucleação é esperada ser maior para temperaturas menores. Além disso, o raio crítico diminui para temperaturas menores, de modo que só as partículas muito pequenas se dissolvem nesse caso.

Dos resultados de $n_t(t)$ vemos que o número de partículas decai no início do tratamento (primeiros 20 minutos) e depois permanece aproximadamente constante até o final do tratamento, indicando que não há mais formação de novos núcleos nos períodos finais de tratamento, onde só temos o crescimento das nanogotas.

Intensidade Integrada

Como vimos no Capítulo 3, para um sistema de duas fases, onde a partícula espalhadora com densidade eletrônica ρ_p , está imersa em uma matriz com densidade eletrônica constante ρ_m , a integral da intensidade de SAXS, Q é proporcional ao volume ocupado pelas partículas na matriz. Das curvas de SAXS, utilizando uma rotina numérica de integração, foi possível obter Q em função do período de tratamento térmico.

Na Fig. 5.28 temos os gráficos das funções $Q(t)$ para as várias temperaturas. Observamos um rápido aumento no início do tratamento. Após esse período inicial, $Q(t)$ ainda aumenta, mas numa taxa menor.

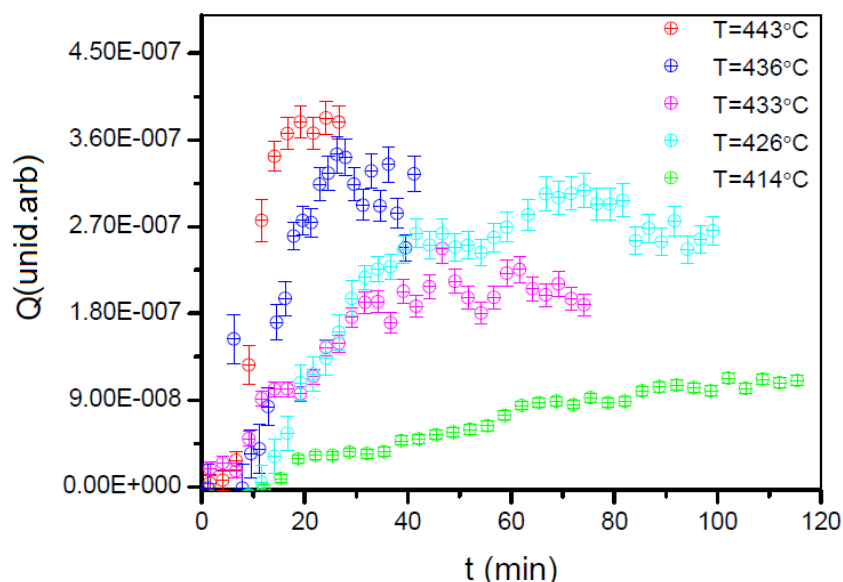


Figura 5.28: Evolução da Intensidade de SAXS integrada $Q(t)$ durante o tratamento isotérmico, para todas as temperaturas estudadas. A partir de $Q(t)$ temos a proporcionalidade em relação ao volume total ocupado pelas nanogotas de Pb no vidro.

IV) Vidro com composição 60PbO - 40B₂O₃ - 2SnO (% em mol)

Este foi o vidro estudado com a maior concentração de PbO. Devido à maior concentração de átomos pesados as amostras desse vidro absorvem mais os raios X, diminuindo a intensidade medida e causando um maior ruído nas curvas de SAXS experimental. Contudo, foi possível a análise da cinética de formação e crescimento das nanogotas na matriz chumbo-borato com concentração de 60PbO (% em mol) em uma faixa

de temperaturas que variou de 390 até 425°C. As temperaturas e observações feitas durante a realização das medidas experimentais de SAXS estão listadas na Tabela 5.8 abaixo.

Tabela 5.8: Temperatura de tratamento para estudo por SAXS *in situ* e observações feitas durante o estudo na lâmina de vidro com concentração de 60PbO em mols.

Temperatura (°C)	Observação nas intensidades de SAXS	Tempo de Tratamento Térmico (minutos)
390	Pouca evolução na intensidade	33,3
396	Espalhamento com baixa intensidade e pouca evolução	31,7
418	Houve evolução no perfil da intensidade	50
425	Houve evolução no perfil da intensidade	10,8

A menor temperatura de tratamento aplicada à lâmina de vidro, 390 °C, teve como resultado uma pequena evolução na intensidade espalhada. Na Figura 5.29 vemos a intensidade em função do modulo de q para quatro períodos de tratamento isotérmico.

Observamos que a intensidade, já no início do tratamento, possui um valor apreciável na região correspondente a pequenos valores de q . Isso indica que há uma população de partículas com tamanhos grandes já presentes no vidro e que crescem com o tratamento térmico. Como resultado, o espalhamento para as partículas grandes se concentra em ângulos pequenos. Vemos, também, que a curva se desloca cada vez mais para ângulos menores, nos levando a concluir que, de fato, o que está ocorrendo é o crescimento de nanogotas que estão com tamanho tal que seu espalhamento está concentrado em ângulos tão pequenos que o arranjo experimental já não nos permite observar. O espalhamento acaba sendo obstruído pelo *beam-stopper*, resultando em uma não observação da evolução no crescimento dessas nanogotas “grandes” de Pb, que se formaram ainda no processo de fabricação da lâmina e crescem durante o tratamento térmico.

Porém vemos que, à medida que o tratamento térmico continua, há uma evolução no perfil da intensidade em valores de q na faixa $0,03 < q < 0,12$. Essa variação de I nessa região mostra uma formação de uma nova população de nanogotas durante o tratamento, como pode ser visto na Figura 5.29.

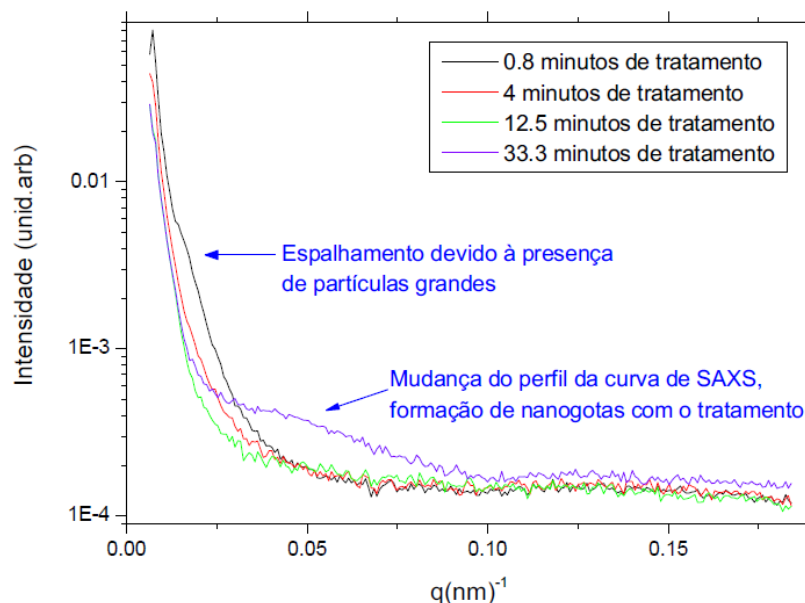


Figura 5.29: Intensidade de SAXS experimental, coletada para a lâmina de vidro com composição $60\text{PbO} - 40\text{B}_2\text{O}_3 - 2\text{SnO}$ (% em mols), no início e final do tratamento isotérmico para a amostra tratada a uma temperatura há 390°C .

Na Figura 5.30 temos o gráfico de todas as curvas de SAXS experimentais estudadas nessa temperatura. O pequeno aumento na intensidade durante o tratamento mostra que há um crescimento de partículas pequenas em conjunto com o crescimento de partículas maiores. Ambas crescem a partir dos átomos de Pb inicialmente disponíveis na matriz.

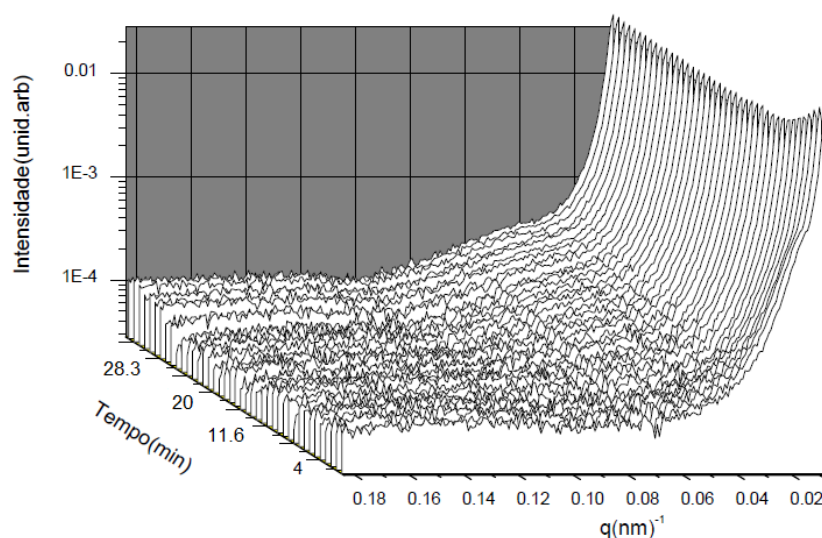


Figura 5.30: Intensidade de SAXS experimental para todo o período de tratamento térmico do vidro com concentração de 60PbO em 390°C .

O padrão observado na menor temperatura, com a presença de partículas grandes, se repete para as outras temperaturas estudadas. Porém, com o aumento da temperatura de

tratamento, o crescimento das partículas se dá em uma taxa de tempo menor, estendendo o espalhamento para ângulos menores mais rapidamente. Devido à dificuldade na análise da população de nanogotas maiores, a região das curvas de SAXS correspondentes a pequenos valores de q não foi considerada em nossa modelagem.

Da amostra tratada em 418°C , mostrada na Figura 5.31, observamos que a intensidade sofre um rápido aumento em pequenos valores de q em 7,5 minutos de tratamento, indicando que há um crescimento das nanopartículas. Esse crescimento em uma taxa maior se dá até aproximadamente 17 minutos, após isso os nanoagregados crescem com velocidade menor.

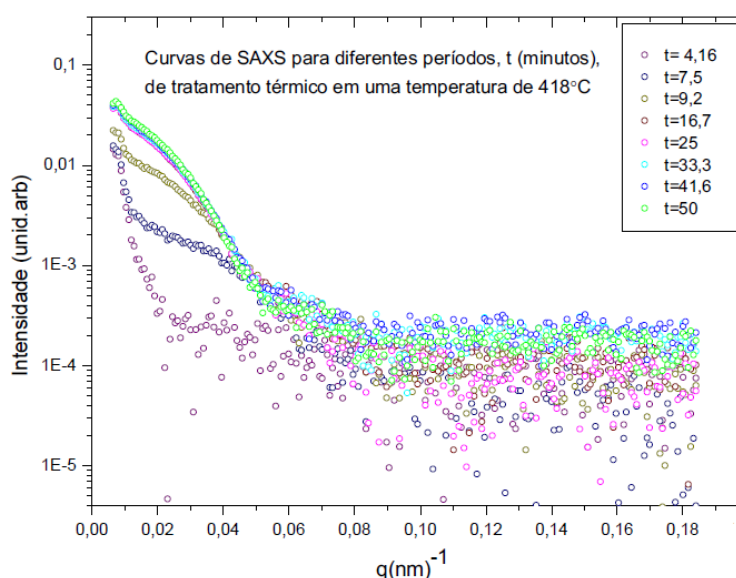


Figura 5.31: Intensidade espalhada I versus q para diferentes período de tratamento térmico do vidro $60\text{PbO} - 40\text{B}_2\text{O}_3 - 2\text{SnO}$ (% em moles) a 418°C .

O vidro produzido com a maior concentração de PbO estudado nesse trabalho apresentou uma menor “resistência” a temperatura. Durante os experimentos de SAXS a amostra tratada a 425°C acaba amolecendo, o que a fez escoar entre as lâminas de mica utilizada no porta amostra durante as medidas de SAXS *in situ*, nos primeiros minutos de tratamento. Devido ao amolecimento do vidro só foi possível analisar a cinética de nucleação e crescimento durante um curto período de tempo (10,8 minutos). Porém, da Figura 5.32 vemos que há uma rápida evolução, o que nos permitiu analisar a variação dos parâmetros somente num curto período de tratamento.

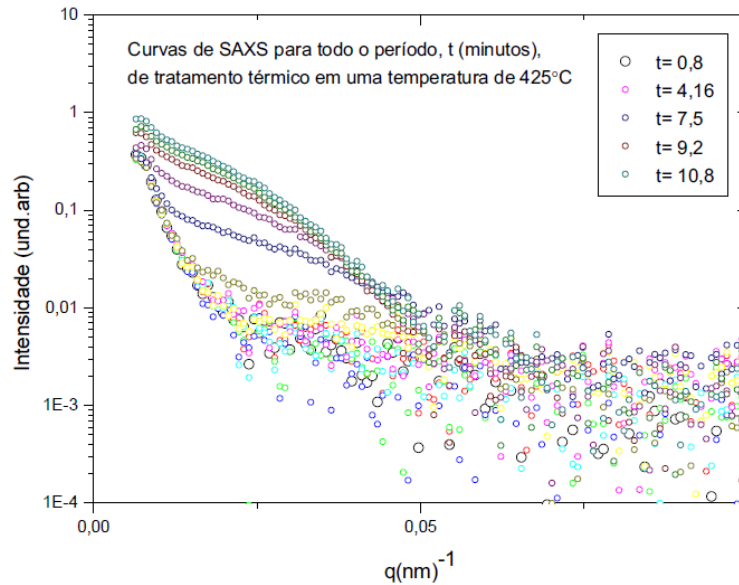


Figura 5.32: I versus q para a maior temperatura submetida à lâmina de vidro com composição $60\text{PbO} - 40\text{B}_2\text{O}_3 - 2\text{SnO}$ (% em moles) a 425°C.

Os parâmetros que caracterizam a cinética de formação e crescimento dos nanogotas na matriz em função do tempo de tratamento térmico, obtidos através do melhor ajuste das curvas de SAXS experimental ao modelo acima descrito, são apresentados nas Figuras 5.33, 5.34 e 5.35, onde temos respectivamente: o raio médio $\langle R \rangle$, a dispersão relativa em tamanho $\sigma/\langle R \rangle$ e a densidade numérica das partículas n_t .

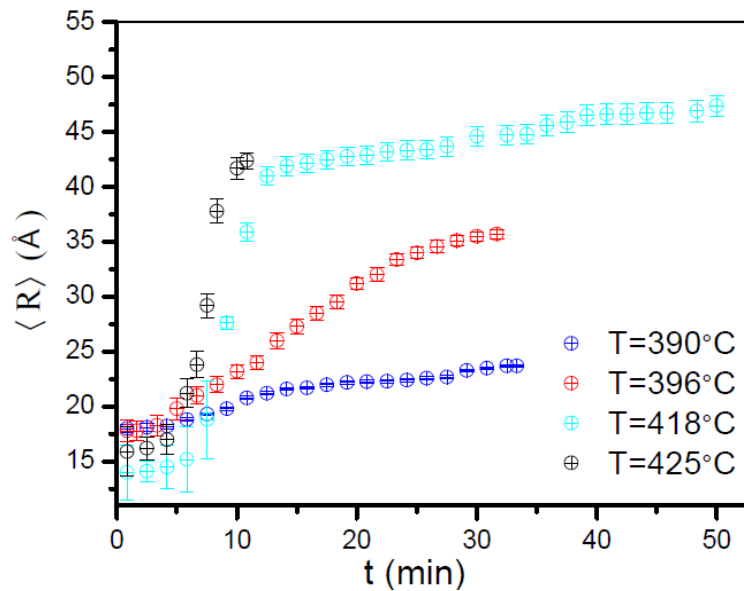


Figura 5.33: Raio médio $\langle R \rangle$ das nanogotas de Pb durante o período de tratamento térmico, onde são apresentados os perfil da evolução em todas a temperaturas estudada para a matriz vítrea com concentração de 60PbO.

Da Figura 5.33 vemos que nanopartículas com raio médio de cerca de 16 Å estão presentes já no início dos tratamentos, formadas durante o resfriamento do vidro na sua fabricação. A evolução de $\langle R \rangle$ se dá em uma taxa maior no início do tratamento, aproximadamente durante os 12 minutos iniciais. De modo geral, nota-se que a duração desse período de rápido crescimento das nanogotas diminui com o aumento da temperatura. Isso é esperado já que o crescimento das mesmas é função do coeficiente de difusão do Pb, que aumenta à medida que a temperatura aumenta. Após esse período as nanogotas continuam crescendo, mas numa taxa bem menor, o que também é esperado devido à diminuição na concentração de átomos de Pb no vidro.

Na Figura 5.34 temos a dispersão em tamanho das nanogotas como função do período de tratamento térmico nas diferentes temperaturas. Como se vê na figura, há uma diminuição nos primeiros minutos de tratamento e após essa queda $\sigma/\langle R \rangle$ permanece aproximadamente constante. A menor dispersão relativa em tamanho ($0,56 \pm 0,01$) é obtida nas menores temperaturas, 390 °C e 396 °C.

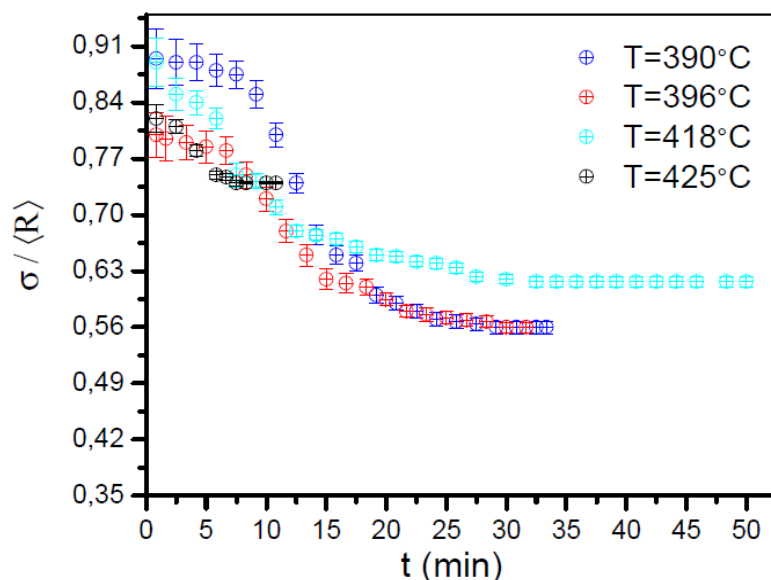


Figura 5.34: Variação da dispersão em tamanho das nanogotas de Pb durante a análise por SAXS nas diferentes temperaturas estudadas.

A densidade numérica das nanogotas de Pb, n_t , sofre uma queda no início do tratamento para as maiores temperaturas estudadas e um contínuo crescimento para as duas menores temperaturas, como mostra a Figura 5.35.

Nas temperaturas de 390 °C e 396 °C é observado um crescimento contínuo de n_t durante o tempo de tratamento. Para as amostras tratadas a 418 °C e 425 °C apresentaram

uma densidade numérica maior já no início do tratamento e nos primeiros 5-10 minutos sofrem uma redução, onde o valor de n_t permanece aproximadamente constante até o final do estudo.

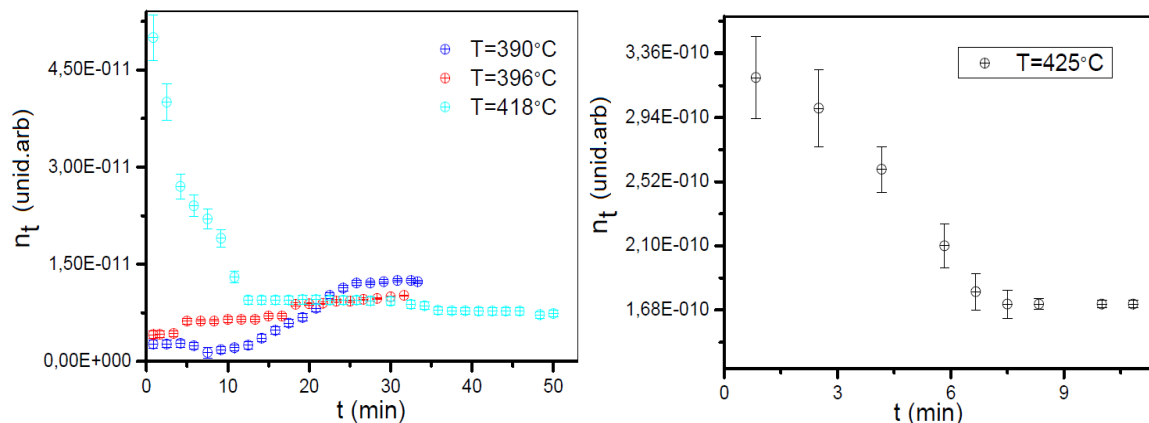


Figura 5.35: Perfil da evolução na densidade numéricas das nanogotas de Pb durante o período de tratamento térmico. O vidro com concentração de 60PbO tratado a 425°C (gráfico da direita) apresentou uma densidade numérica de partículas superior as outras tratadas em temperaturas menores (gráfico da esquerda). Vemos separadamente as evoluções das menores e a maior temperatura, para uma melhor visualização do perfil de ambas.

Intensidade Integrada

Para podermos obter uma visão geral do que está ocorrendo no sistema durante a formação e crescimento das nanogotas de Pb precisamos analisar a variação do volume total ocupado pelas nanogotas, obtido através da intensidade de SAXS integrada Q no espaço recíproco, em conjunto com os parâmetros que descrevem a cinética de formação e crescimento vistos acima. Na Figura 5.36 a variação da intensidade integrada Q nos traz o volume total ocupado pelas nanogotas de Pb na matriz vítrea, nas diferentes temperaturas.

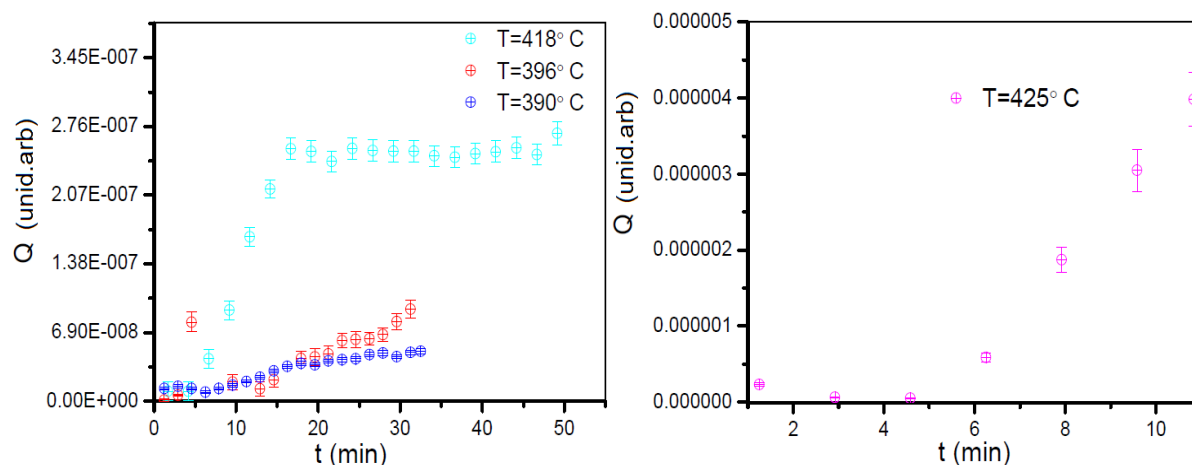


Figura 5.36: Intensidade de SAXS integrada, Q , para todo o período de tratamento térmico para a lâmina com a maior concentração de PbO deste trabalho. A maior temperatura de tratamento possui uma escala numérica maior isso faz com que sua demonstração seja exposta em um gráfico separado (gráfico da direita) das menores temperaturas para que se possa ver os detalhes do perfil de ambas.

Dos parâmetros que caracterizam a cinética de formação e crescimento das nanogotas na matrizes vítreas, obtidas das curvas de SAXS, na composição em que os vidros possuem a maior concentração de PbO, vemos que: (i) os vidros só mantêm sua estrutura sólida (sem amolecer) em temperaturas abaixo de 425°C ; (ii) apenas nas temperaturas de 390°C e 418°C foi possível chegar a obter uma variação de raio médio mais lento, da intensidade integrada nessas temperaturas vemos que o volume ocupado pelas nanogotas permanece constante no período final do tratamento. Das outras temperaturas ainda há um aumento de Q até o final, o que nos diz que o volume ocupado pelas nanogotas na matriz ainda estava aumentando; (iii) a menor dispersão em tamanho alcançada foi para $T=390^\circ\text{C}$, menor temperatura de tratamento, onde se tem uma evolução lenta na cinética de crescimento, observada no gráfico de $\langle R \rangle$.

Capítulo 6

Discussão

Nesse capítulo serão sumarizados e discutidos os resultados obtidos na caracterização dos diversos vidros ($xPbO-(100-x)B_2O_3-2SnO$), visando analisar o efeito da composição na formação e crescimento de nanopartículas de Pb durante tratamentos isotérmico em diversas temperaturas (390 a 473°C).

Primeiramente serão discutidos os resultados de TEM e DSC. Na sequência serão discutidos os resultados das medidas de intensidade de SAXS ressonante (ASAXS) e das medidas de SAXS *in situ* que permitiram monitorar o crescimento das nanogotas de Pb para as diversas composições e temperaturas de tratamento térmico. Como veremos, os resultados de SAXS possibilitaram determinar os mecanismos envolvidos no processo de formação das nanogotas.

6.1 Estudos usando Microscopia Eletrônica de Transmissão

Os estudos usando TEM nos diferentes vidros, tratados isotermicamente em diversas temperaturas, mostrou que a formação das nanopartículas não se dá de forma homogênea ao longo de toda amostra. Existem regiões onde há uma concentração maior das nanopartículas e outras regiões onde as nanopartículas não estão presentes.

As medidas de TEM para os vidros aqui investigados confirmam resultados obtidos para um compósito vidro-nanopartículas com composição e preparação similares, mostrando que as nanopartículas têm forma aproximadamente esférica [23]. A forma esférica para as NPs é esperada uma vez que as temperaturas nas quais as nanopartículas de Pb se formaram é superior à temperatura de fusão do Pb bulk. Dessa forma, durante os tratamentos térmicos as nanopartículas estão em estado líquido. Como a matriz permanece sólida durante os

tratamentos térmicos, as nanogotas mantêm a forma esférica quando o vidro é resfriado para a temperatura ambiente.

Os estudos usando TEM não permitiram observar a presença de nenhuma camada de depleção em torno das nanopartículas, mesmo quando usados elétrons de menor energia (120 kV). A presença de uma camada em torno das nanopartículas, nas quais a concentração de soluto é menor do que a sua concentração longe das NPs, seria esperada em consequência da migração desses átomos para as nanopartículas, desde que a difusão não fosse muito rápida. Por outro lado, como vimos na seção anterior, devido à baixa concentração de Pb nesses vidros, o contraste entre a região empobrecida em Pb em torno das NPs e longe delas é muito pequeno para ser observado por TEM.

A formação não homogênea das nanogotas nos vidros pode ser consequência da distribuição não perfeitamente homogênea do SnO no vidro inicial, ou ainda devido a efeitos gravitacionais que tendem a trazer o material mais pesado para o fundo do cadinho durante a fusão dos reagentes. Esses resultados indicam que, para melhorar a homogeneidade na formação das partículas, será necessário futuramente investir em sistemas de agitação do material precursor do vidro durante a fusão dos reagentes.

6.2 Temperatura de transição vítrea

Das medidas térmicas, realizadas utilizando a técnica de calorimetria de varredura diferencial (DSC), foi possível obter as temperaturas de transição vítrea T_g dadas na Figura 5.7. Os resultados mostram um decréscimo aproximadamente linear de T_g com o aumento na quantidade de PbO em moles.

Abaixo de T_g , devido à baixa mobilidade das moléculas que formam a matriz, é esperado que a difusão do Pb seja baixa. Portanto, estudos cinéticos para investigação dos processos de crescimento das nanopartículas em temperaturas abaixo T_g iriam requerer tempos de tratamento muito grandes (dias ou meses). Assim, para o presente trabalho os estudos por SAXS *in situ*, nos quais os processos de crescimento das nanogotas de Pb foram estudados, sendo esses realizados em temperaturas acima de T_g para cada composição.

Para fins de comparação os valores de T_g aqui determinados para os vidros $x\text{PbO}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3-2\text{SnO}$ foram comparados com os obtidos num vidro chumbo-borato com composição similar (sem SnO) [14]. Os resultados estão mostrados no gráfico abaixo, símbolos em preto.

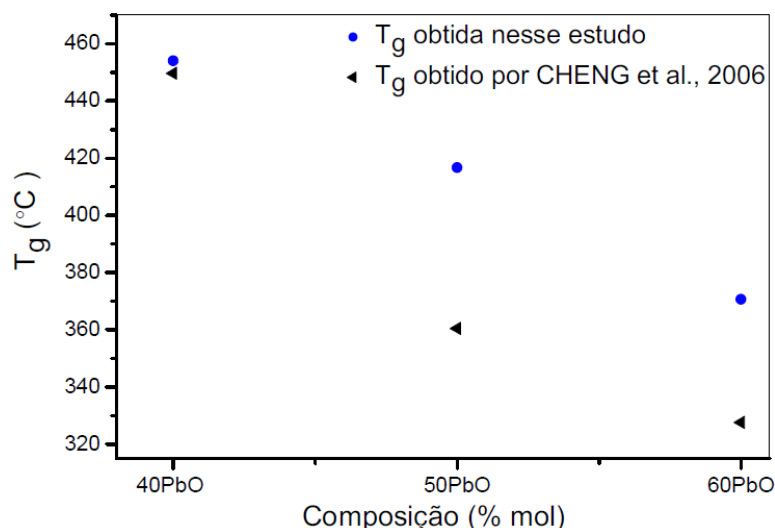


Figura 6.1: Resultados de temperatura de transição vítrea obtidos pelo estudo feito por CHENG *et al.*, 2006 (triângulos) graficados com os obtidos nos vidros com a mesma composição estudado nessa tese (círculos). Gráfico obtido com o estudo por DSC realizado neste trabalho e com dados obtidos por CHENG *et al.*, 2006.

Como se vê no gráfico, exceto para a composição com menor concentração de PbO, os valores de T_g nesse estudo são sistematicamente menores do que os nossos (símbolos em azul). Isso sugere que o SnO, adicionado ao nosso vidro para reduzir uma pequena fração das moléculas de PbO, pode contribuir para diminuir os valores de T_g . O valor de T_g também pode depender da história térmica do vidro. Para o vidro aqui estudado a temperatura de preparação (temperatura na qual os reagentes foram fundidos) foi 780 °C. Essa temperatura é intermediária às temperaturas em que foram preparados os vidros descritos no estudo anterior (700-1000°C). Além disso, a taxa de resfriamento do vidro aqui estudado (resfriado por *splat-cooling*) é esperada ser muito maior.

No vidro fabricado com 40PbO (% em moles), temos que a temperatura de transição vítrea é $T_g = 454^\circ\text{C}$. No entanto, vimos que mesmo sendo aplicado um tratamento térmico de 2 horas em 480°C na amostra, o mesmo permaneceu transparente à luz visível. Esse resultado demonstra que não há a formação de um número considerável, ou nenhuma formação, de nanopartículas durante o tratamento térmico nessa temperatura. É importante observar que nessa temperatura (480 °C) o vidro já está bastante fluido.

Para que haja a formação de nanopartículas de Pb durante o tratamento térmico dos vidros, é necessário que durante o processo de fusão dos reagentes, o SnO reaja com o óxido de PbO formando SnO_2 e Pb. A ausência de nanogotas de Pb nessa composição, onde se tem uma menor concentração de PbO, indica que a redução do PbO não se deu de modo eficiente.

Vimos também que as temperaturas de transição vítrea obtidas por DSC em vidros que tinham sofrido tratamento térmico não apresentaram uma variação considerável de T_g (Figura 5.7). Esse resultado nos indica que a estrutura molecular do vidro não sofre variação ao ser submetido a tratamento térmico nas temperaturas que foram estudadas por SAXS.

6.3 SAXS

6.3.1 ASAXS

Medidas de difração de raios X (XRD) no compósito vidro-nanopartículas de Pb aqui estudado não permitiram a observação de picos de difração associados às nanopartículas de Pb. O motivo para isso pode estar relacionado à baixa concentração de Pb metálico na amostra (é, portanto, baixa a fração em volume da fase Pb). Além disso, existe a possibilidade de que durante o resfriamento para a temperatura ambiente, parte das NPs se solidifique em fases desordenadas não cristalinas. De fato evidências apontando nesse sentido são reportadas num estudo recente [5].

É importante mencionar ainda que em medidas de XRD somente uma fração das nanopartículas, as que estiverem orientadas de modo a satisfazer a condição de difração (lei de Bragg) contribuem para os picos de difração. No caso de cristais pequenos, como os aqui estudados, ainda existe o alargamento dos picos [39, 44].

Por outro lado, a intensidade de SAXS não depende da ordem cristalina ou da orientação das nanopartículas. É esperado, portanto, que esta técnica seja mais sensível para a detecção das NPs.

Os resultados dos estudos de espalhamento raios X ressonante (ASAXS) próximos à borda de absorção L_3 do Pb mostraram que a diminuição nos valores da intensidade de SAXS para valores crescentes de energia próximos a borda de absorção do Pb é consistente com a que seria esperada para nanopartículas de Pb (com a mesma densidade do Pb *bulk*) embebidas num vidro com a composição que foi utilizada.

Evidências adicionais sobre a composição das nanopartículas foram obtidas em estudos anteriores [23] por microscopia eletrônica de transmissão. Neste estudo, medidas TEM de alta resolução concluíram que as nanopartículas são, pelo menos em parte, cristalinas e que possuem a mesma estrutura cristalina do Pb *bulk*.

Estudos mais recentes, onde a intensidade de SAXS foi utilizada para a determinação das temperaturas de fusão das nanopartículas de Pb nesse mesmo vidro, mostraram que as

nanopartículas de Pb fundem nas mesmas temperatura em que fundem nanopartículas de Pb com o mesmo tamanho em outras matrizes [5].

6.3.2 Efeito da composição da matriz vítrea na cinética de formação e crescimento das nanogotas de Pb

Em trabalho anterior [23] foi constatado que ao fundir os reagentes PbO, B₂O₃ e SnO à 700°C, obtinha-se como produto uma matriz vítrea chumbo-borato com átomos de Pb dispersos em seu interior, em suas dadas proporções na reação. Sendo assim, os autores estudaram a matriz vítrea por SAXS *in situ* obtendo a cinética de formação e crescimento de nanopartículas de Pb no vidro 52PbO - 45B₂O₃ - 3SnO₂-3Pb.

Como mencionado anteriormente, o objetivo principal desta dissertação foi estudar o efeito da composição do vidro na formação das NPs de Pb durante o tratamento isotérmico em diversas temperaturas. Diferente do estudo citado acima, no aqui estudo foi utilizada uma menor concentração de SnO (agente redutor do PbO) e a temperatura de fusão dos materiais foi mais alta, 780°C. Nesse tópico, serão discutidos os principais resultados obtidos relacionados à composição das matrizes vítreas estudadas por SAXS *in situ*.

Os resultados dos estudos por SAXS para cada composição em diferentes temperaturas de tratamento isotérmico foram apresentados no Capítulo 5, onde foi possível ver a dependência dos parâmetros que caracterizam a cinética de formação de nanopartículas de Pb para todas as composições. As temperaturas de tratamento foram escolhidas acima de T_g.

Vemos que, em todas as composições, nanogotas com raios médios entre 1,5 e 2 nm estão presentes já no vidro inicial, e devem ter se formado ainda durante o *quenching* do vidro (Figuras 5.16, 5.24 e 5.32). A presença dessas NPs é mais evidente no vidro com maior concentração de PbO (60 % *em moles*). Observa-se que, durante os primeiros instantes de tratamento o raio médio não varia muito, sugerindo a existência de um período de incubação durante o qual novos núcleos devem estar sendo formados. A presença desses núcleos durante esse estágio não pode ser observada por SAXS devido ao pequeno tamanho dos mesmos.

Nota-se ainda uma diminuição no número de nanogotas nesse estágio. Isso sugere que parte das nanopartículas presentes nos vidros antes dos tratamentos térmicos têm raio menor do que o raio crítico e se dissolvem durante o tratamento térmico [32, 33].

Num estágio posterior notamos que o raio médio das nanogotas aumenta rapidamente ao mesmo tempo em que se nota um aumento na fração de volume ocupado pelas nanogotas (Figuras: 5.19, 5.27 e 5.35). Isso indica que nesse caso as partículas crescem a partir dos

átomos de Pb dissolvidos nos vidros. Esse comportamento é esperado quando as nanopartículas crescem de acordo com o mecanismo clássico de “nucleação e crescimento”.

No estágio final observado, temos que o maior valor de raio médio obtido foi com o vidro com concentração de 55 % em mol de PbO.

Para todas as temperaturas e composições estudadas, vimos que nos estágios finais de tratamento isotérmico o raio médio em função do tempo $\langle R \rangle(t)$ não apresentou, de forma geral, uma evolução significativa. Ao analisarmos a densidade numérica n_t e a intensidade integrada Q (proporcional ao volume ocupado pelas nanogotas de Pb na matriz vítrea), vemos que estas funções também não mostraram considerável evolução em estágios mais avançado de tratamento. Isso se explica possivelmente pela diminuição na concentração de Pb nos vidros. Isso explica também por que a duração desse período de crescimento rápido diminui com o aumento da temperatura, já que é esperado que a difusão e, portanto o crescimento das nanogotas seja mais rápido para temperaturas mais altas.

Para períodos longos de tratamento onde a concentração de átomos de soluto na matriz vítrea está próxima da de equilíbrio, tem início ao processo de *coarsening* ou também conhecido como Ostwald Ripening [61, 62], onde se observa um crescimento mais lento dos agregados dados pela dissolução das nanopartículas menores e agregação do material nas maiores. Diante disso, o que se poderia esperar era observar um crescimento do raio médio $\langle R \rangle$, um decréscimo na densidade numérica de nanogotas e um volume total ocupado na matriz (dado pela intensidade de SAXS integrada) permanecendo constante. Porém, tal fenômeno não se apresentou nos períodos de tratamento térmico estudados, como descritos anteriormente. Logo, no estudo aqui realizado, não se tem evidência clara do processo de *coarsening* ocorrendo nos períodos finais do tratamento.

A ausência do *coarsening* no sistema aqui estudado pode se dar por diferentes causas: (i) de alguma forma o sistema encontra uma barreira de energia, onde a dissolução das menores não é viável com a energia térmica disponível, e o sistema se torna estável com essa dada configuração; (ii) a matriz vítrea faz uma tensão sobre a nanogota, e à medida que ela cresce, vencer a tensão feita pela matriz é cada vez mais difícil, provocando um cessar no crescimento; (iii) o vidro pode sofrer alguma alteração estrutural, dificultando assim o processo de difusão dos átomos; (iv) o fenômeno de *coarsening* é muito lento.

A não visualização do *coarsening* pelo motivo (iii) poderia ser causada por uma mudança estrutural da matriz vítrea durante o tratamento. Por exemplo, em certos sistemas [63, 64], mudanças na composição da matriz - resultantes da diminuição na concentração de um de seus componentes que é incorporado pelas NPs - pode dar origem a um aumento na T_g

dificultando a difusão do soluto. Por outro lado, temos que as medidas térmicas feitas por DSC, indicam que a T_g dos vidros aqui estudados não sofre alteração mesmo depois dos tratamentos térmicos (ver Fig. 5.7). Por outro lado, devido à pequena concentração de Pb, a mudança na composição do vidro após a formação das NPs é esperada ser muito pequena.

Comparando as diferentes composições notamos ainda que a fração em volume ocupado pelas nanogotas aumenta com o aumento da concentração relativa de PbO (ver Figuras: 5.20, 5.28, 5.36). Esse resultado nos diz que, embora a quantidade de SnO em moles tenha sido mantida constante, a concentração de átomos de Pb na matriz aumenta. Isso pode ser explicado, em parte, pelo aumento na densidade da matriz para concentrações crescentes de PbO. Por outro lado, deve se levar em conta ainda a disponibilidade de moléculas de PbO que não fazem parte da rede do vidro e que estão disponíveis para reagir com o SnO. Para uma maior compreensão desse comportamento, experimentos com outras técnicas, como EXAFS, por exemplo, que permite a determinação do número de coordenação e distâncias interatômicas, estão sendo planejados.

Ao analisarmos a dispersão relativa em tamanho para as diferentes composições, podemos notar que a composição com concentração de 55PbO (% *em moles*) apresentou a menor dispersão em tamanho, e que portanto essa concentração de óxido de chumbo no vidro favoreceu a formação de nanogotas com uma estreita distribuição em tamanho. Nessa composição, as nanogotas de Pb se formam em temperaturas a partir de 414 °C, e à medida que a temperatura foi sendo aumentada, o sistema teve diminuição na dispersão em tamanho.

De todas as amostras estudadas, vemos que o maior número de partículas foi formado nos vidros fabricados com 60PbO (% *em moles*). Esta composição apresenta o menor valor de T_g . A partir de 390°C já se observou uma evolução nas intensidades de SAXS.

6.3.3 Coeficiente de Difusão em função da temperatura e Energia de Ativação

No Capítulo 2 foi feita uma breve introdução teórica para os mecanismos clássicos e separação de fases em matrizes vítreas dopadas, sendo apresentadas as equações que descrevem a Teoria Clássica de Nucleação e Crescimento de Nanoagregados em Matrizes Vítreas [32]. De acordo com as condições aplicadas sobre as lâminas de vidro (temperaturas de tratamento) há a formação de núcleos, ou embriões, pela difusão de átomos do soluto dada por um processo estatístico. Esses núcleos se tiverem raios iguais ou maiores que um raio crítico R_c , podem vencer a barreira de energia e crescerem dentro da solução, no nosso caso

imerso no vidro. A partir de então, temos o processo de crescimento ocorrendo onde o material disponível (dopante) é agregado nas nanopartículas.

No estágio de crescimento das nanopartículas a partir da incorporação dos átomos de soluto (no caso o Pb, que no sistema aqui estudado ocorre logo no início do tratamento térmico, após o período de incubação), o volume ocupado pelos nanoagregados no vidro aumenta. De acordo com modelos teóricos clássicos, nesse estágio o raio médio ao quadrado $\langle R \rangle^2$ possui uma dependência linear com o tempo de tratamento térmico [35], dada pela Equação 2.11. Como podemos ver na Eq. (2.11), utilizando essa relação no sistema aqui estudado, o coeficiente angular dessa relação é proporcional ao coeficiente de difusão D_d dos átomos de Pb.

A Figura 6.2, mostra $\langle R \rangle^2 \times$ tempo de tratamento térmico (t) para todas as composições estudadas por SAXS *in situ* e as respectivas temperaturas as quais os vidros foram submetidos. As curvas estão mostradas para o intervalo de tempo no qual as partículas crescem de acordo com o mecanismo clássico de “nucleação e crescimento”. Como mostra a figura, a dependência linear entre $\langle R \rangle^2$ e t é realmente observada.

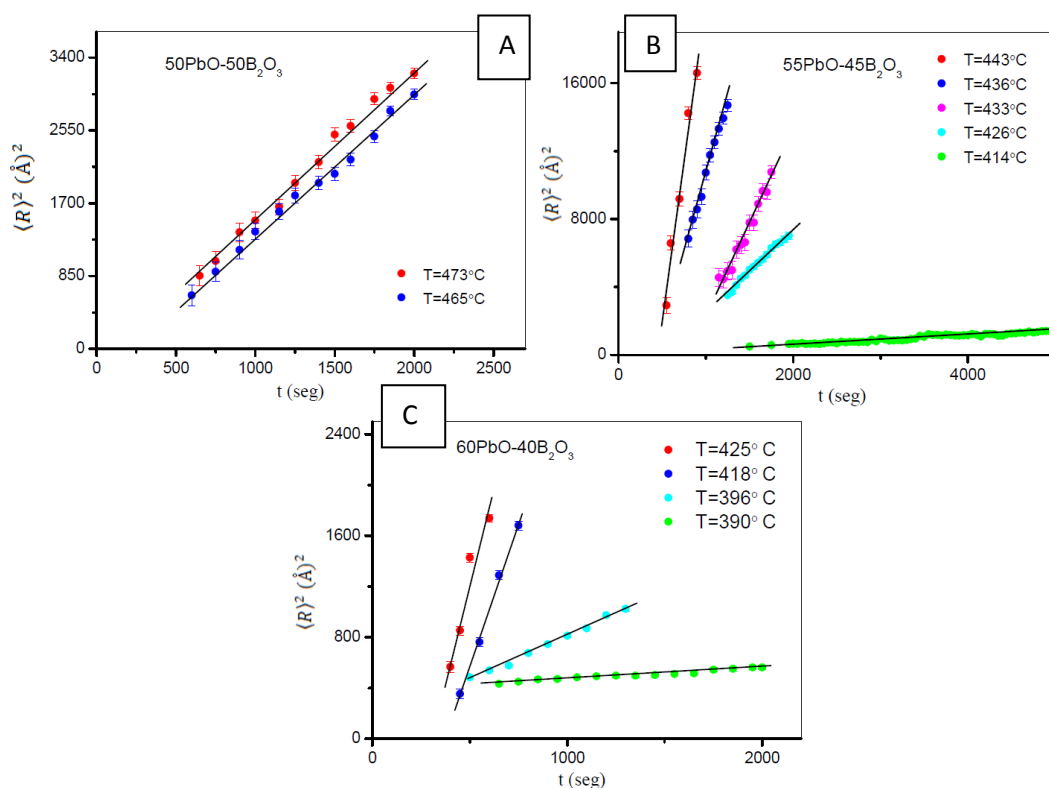


Figura 6.2: Variação do raio médio ao quadrado em função do tempo de tratamento térmico, na região onde se tem o processo de nucleação e crescimento. Na linha preta contínua vemos o perfil linear para todas as temperaturas. Nos gráficos temos as temperaturas em que as diferentes composições foram tratadas isotermicamente: A- composição 50 % em mol de PbO; B- composição 55 % em mol de PbO; C- composição 60 % em mol de PbO.

Nota-se ainda que, para uma dada composição, a inclinação da curva $\langle R \rangle^2 \times t$, que, de acordo a Eq. (2.11), é dada por $\alpha = 2V_a D_d (c - c_i)$, aumenta com o aumento da temperatura. Esse resultado indica o aumento esperado no valor do coeficiente de difusão do Pb à medida que a temperatura aumenta.

Para diversos sistemas, [31, 65], a dependência do coeficiente de difusão dos átomos de soluto com a temperatura segue uma lei do tipo Arrhenius, com a difusão sendo dada pela equação (6.1).

$$D_d(T) \propto e^{-E_a/RT} \quad (6.1)$$

onde R é a constante universal dos gases, possuindo valor tabelado: $R=8,31 \text{ J}/(\text{mol K})$ e E_a é a energia de ativação para o processo de difusão. Assim, para os compósitos aqui investigados é esperado que o logaritmo do coeficiente de difusão do Pb e, portanto, também o valor de $\ln(\alpha)$, variem linearmente com o inverso da temperatura absoluta T . Na Figura 6.3 são mostrados os gráficos de $\ln \alpha$ versus $1/T$ para as várias composições dos vidros aqui estudados (50, 55 e 60 de PbO - % em mols).

Os resultados mostram a linearidade esperada entre o coeficiente de difusão e o inverso da temperatura em que as lâminas de cada composição foram tratadas. Esses resultados indicam também que para esse compósito, o coeficiente de difusão $D_d(T)$ dos átomos de Pb nos vidros pode então ser descrito por uma relação do tipo Arrhenius.

A partir da inclinação das curvas nos gráficos da Fig. 6.3 o valor de E_a/R é obtido, e a energia de ativação para a difusão do Pb no vidro, para as três composições estudadas, foram determinadas. Os resultados estão dados no gráfico da Fig. 6.4. Como pode ser visto a máxima energia de ativação foi obtida para a composição onde fração molar de PbO usada na preparação do vidro foi 55% . Para esta composição a energia de ativação foi igual a $E_a = (72 \pm 3) \times 10^4 \text{ J/mol}$.

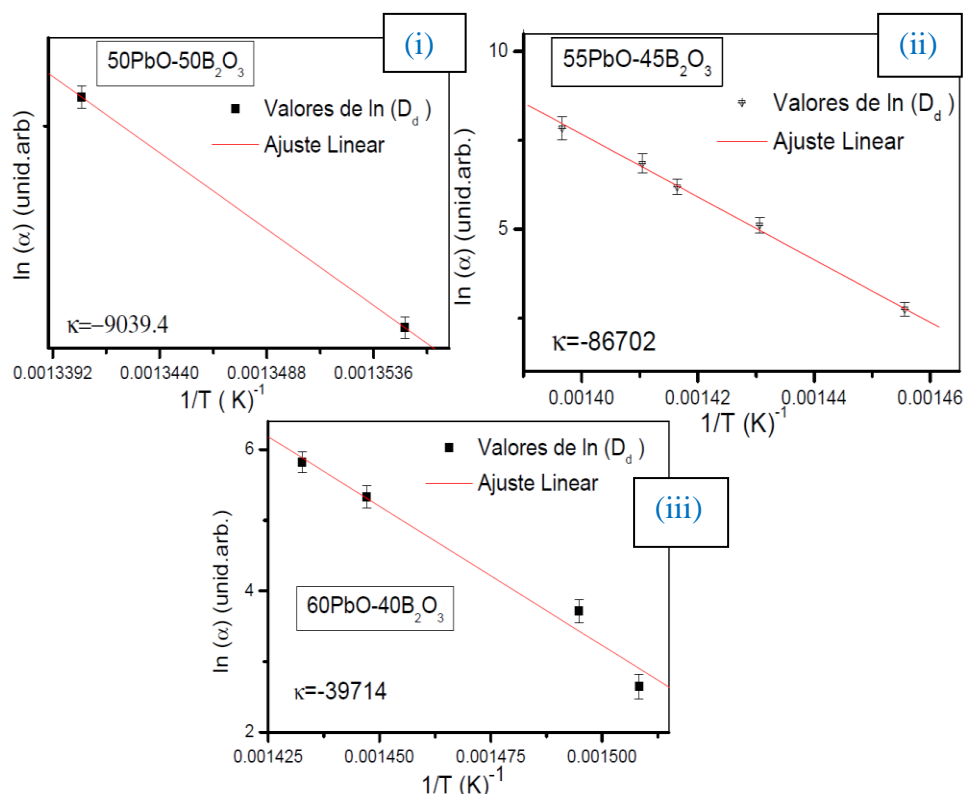


Figura 6.3: Os gráficos trazem os valores obtidos para o logaritmo natural do coeficiente de difusão ($D_d \propto \alpha$) em função do inverso da temperatura de tratamento nas diferentes composições estudadas por SAXS in situ. Na linha contínua vermelha temos o ajuste linear aos resultados então obtidos para: (i) Composição 50 % mol de PbO; (ii) Composição 55 % mol de PbO; e (iii) Composição 60 % mol de PbO. Como resultado do ajuste linear temos κ que é proporcional a E_a/R , para cada composição.

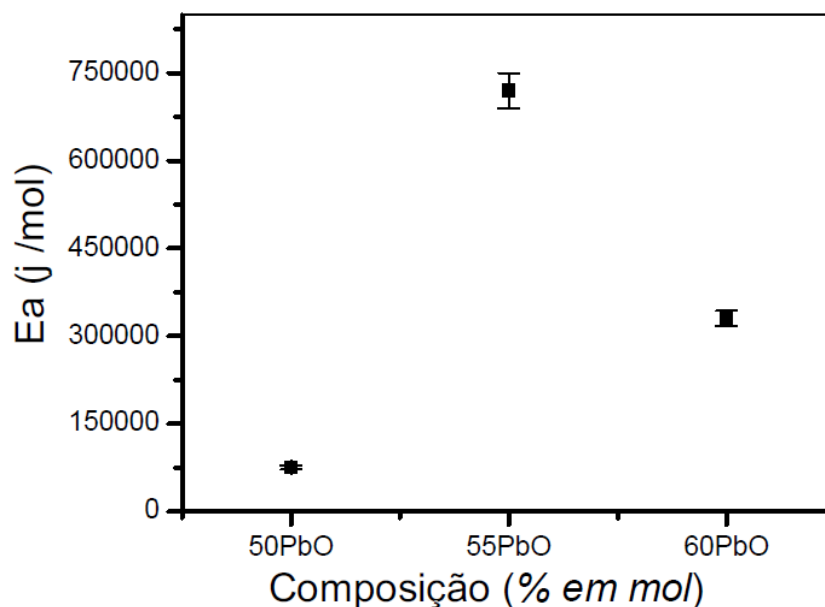


Figura 6.4: Valores obtidos para a Energia de ativação para o processo de difusão do Pb no vidro chumbo-borato. Obtido através dos gráficos apresentados na Fig. 6.3, para as diferentes composições de vidros tratados isotermicamente em diferentes temperaturas.

Capítulo 7

Conclusões

Neste trabalho estudos por TEM, DSC e SAXS permitiram o estudo da cinética de formação e crescimento de nanogotas de Pb nos vidros $x\text{PbO}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3-2\text{SnO}$ - submetidos a tratamentos isotérmicos em diferentes temperaturas favoráveis a formação e ao crescimento das nanogotas. Os estudos foram realizados para as concentrações molares de PbO iguais a 40, 45, 50, 55 e 60 %.

Medidas de T_g realizadas nos vidros com diferentes composições permitiram determinar qual a temperatura mínima favorável para o estudo do crescimento rápido das nanopartículas (temperaturas acima de T_g). Os resultados mostraram que a T_g diminui linearmente com o aumento da concentração de PbO. Mostrou-se ainda que a T_g dos vidros não é afetada pelos tratamentos isotérmicos nos quais as nanogotas de Pb são formadas. Comparando-se esses resultados com os resultados de um estudo anterior onde a T_g foi medida no vidro binário $x\text{PbO}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ (e onde não há a formação de NPs) notamos que os valores de T_g do vidro aqui estudado são sistematicamente maiores do que aqueles a medida que a concentração de PbO aumenta. Esse resultado sugere que a adição do SnO e/ou a taxa de resfriamento do vidro (que foi muito maior para o vidro aqui estudado) podem afetar significativamente o valor da T_g . A análise térmica por DSC mostrou ainda que o resfriamento rápido do vidro o leva a uma estrutura tensionada que relaxa quando submetido a tratamentos térmicos (relaxação entálpica).

Estudos por ASAXS (*anomalous small-angle x-ray scattering*) na borda de absorção L_3 do Pb, no vidro $x\text{PbO}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3-2\text{SnO}$ a temperatura ambiente, mostraram que a *variação relativa* na intensidade de SAXS em medidas próximas a essa borda de absorção - onde o fator de espalhamento atômico depende da energia dos fótons - são consistentes com as que seriam esperadas se as NPs fossem de Pb e a matriz onde elas estivessem embebidas tivesse a

composição esperada do vidro estudado. Esses resultados (que corroboram outro estudo recente [5]) permitiram confirmar a composição das nanopartículas.

Medidas por TEM confirmam que, depois do resfriamento, os vidros tratados isotermicamente em temperaturas favoráveis a formação das nanogotas, mantêm sua forma aproximadamente esférica. Os estudos por TEM mostraram ainda que as nanopartículas não se formam homogeneamente no interior do vidro. Em certas regiões elas aparecem em alta concentração e em outras quase não são observadas. Os resultados por TEM forneceram subsídios para modelar as curvas de intensidade de SAXS em estudos onde a cinética de formação e crescimento das nanogotas de Pb pôde ser monitorada *in situ* durante os tratamentos isotérmicos dos diferentes vidros.

No estudo realizado por espalhamento de raios X a baixo ângulo, durante o tratamento isotérmico das lâminas de vidro, foi possível obter os parâmetros que caracterizam o processo de formação e crescimento das nanogotas de Pb. Obtendo assim as características presentes nas diferentes composições do vidro $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$, sendo esse o principal objetivo do trabalho aqui proposto.

Os resultados de SAXS mostraram que só ocorre a formação de um número apreciável de nanogotas nos vidros com proporção molar de PbO igual ou superior a 50%. No vidro com 40% de PbO as nanogotas não se formaram em quantidades que puderam ser detectadas, mesmo para temperaturas de tratamento acima de T_g . Para o vidro com concentração de 45% de PbO evidência da formação de uma fase nanométrica puderam ser observadas, mas em concentração muito baixa, impossibilitando a obtenção de resultados precisos. Nas amostras com concentração de 40PbO (% *em mol*) a lâmina de vidro permanece transparente a luz visível mesmo tratada durante um longo período em uma temperatura acima da T_g , confirmando que nessa composição não se observa a formação de uma nova fase durante o tratamento térmico. Tal mudança na coloração era esperada devido ao processo de absorção por ressonância de plasmons em nanopartículas metálicas.

Para os vidros onde a presença de NPs pôde ser detectada observou-se que, independentemente da composição, nanopartículas já estavam formadas no vidro inicial (antes dos tratamentos isotérmicos). Observou-se também a existência de três diferentes estágios durante o crescimento das nanogotas: i) um período inicial de incubação onde não se nota mudança significativa na intensidade de SAXS – o que é esperado porque nesse estágio os núcleos precursores das nanogotas estão se formando (estágio de nucleação) e os mesmos têm tamanho inferior ao que pode ser detectado -. Nesse estágio se observa ainda uma diminuição no número de nanogotas, possivelmente as que possuem tamanho menor do que o tamanho

crítico, que se dissolvem no vidro. (ii) Após esse estágio inicial segue um período onde se observa um rápido crescimento das nanogotas – indicado pelo aumento no raio médio- ao mesmo tempo em que o volume total que elas ocupam no vidro aumenta. Isso sugere que nessa fase as partículas crescem a partir dos átomos de Pb inicialmente dispersos no vidro (que se originaram da reação de redução do PbO pelo SnO). (iii) Por fim, na medida em que a concentração de Pb diminui, as nanogotas passam a crescer numa taxa continuamente menor. Nesta fase final também não se nota variação significativa na fração em volume ou na densidade numérica de nanogotas de Pb.

De modo geral observou-se que a dispersão relativa em tamanho sofre uma rápida diminuição nos períodos iniciais de tratamento e permanece constante nos períodos finais. Em parte essa diminuição na dispersão em tamanho é causada pela dissolução das partículas menores (com raios inferiores ao raio crítico) o que leva a um estreitamento na curva de distribuição de raios.

A partir dos coeficientes angulares de $\langle R \rangle^2 \times t$, na região da curva onde o crescimento se dá através do mecanismo clássico de “nucleação e crescimento” - determinados para diversas temperaturas de tratamento térmico - foi possível a obtenção da energia de ativação para o processo de difusão do Pb para as várias composições dos vidros aqui estudados. Para as composições aqui estudadas a máxima energia de ativação para o processo de difusão se deu quando as proporções molares de PbO e B₂O₃ foram 55 e 45%, respectivamente. Essa também foi a composição onde se encontrou o maior raio médio e a menor dispersão relativa em tamanho para as nanogotas ($\sigma/\langle R \rangle = 0,16$). Como foi mencionado na introdução, dispersões em tamanho pequenas são de grande interesse em aplicações tecnológicas.

Observou-se ainda um aumento sistemático na fração em volume e número de nanogotas com o aumento na proporção de PbO.

Finalmente, os estudos por DSC, ASAXS, SAXS e TEM dos vidros xPbO-(100-x)B₂O₃-2SnO permitiram determinar os processos de tratamento térmico e composições que levam a obtenção de compósitos *vidro chumbo borato- nanopartículas de Pb* com determinados valores de raio médio e dispersão relativa em tamanho. Os resultados mostraram que a composição da matriz pode influenciar de modo significativo a dispersão nos valores de raio, podendo ser utilizado como um parâmetro que pode ser variado de modo a se obter dispersões em tamanho pré-estabelecidas. Espera-se que os conhecimentos adquiridos nesse estudo possam ser utilizados em outros sistemas vidro-nanopartículas similares de interesse na nanotecnologia.

Capítulo 8

Trabalhos Futuros

Os Estudos realizados nesta dissertação mostraram que para concentrações de PbO menores que 50% (em mol) não ocorre a formação de um número significativo de nanopartículas de Pb, mesmo usando a mesma fração molar de SnO. O motivo desse comportamento não é claro até o momento. Uma possibilidade seria a de que, para concentrações de PbO menores, todo o PbO formasse parte da estrutura do vidro (formando ligações químicas com o B_2O_3 em mesma proporção estequiométrica) e não estivesse disponível para reagir com o SnO formando $Pb + SnO_2$. Como sugestão de trabalho futuro neste sistema propõe-se o estudo do vidro utilizando técnicas de caracterização estrutural de ordem a curto alcance, como por exemplo, a técnica de EXAFS.

Uma vez que agora se conhecem as temperaturas e as composições para as quais as nanopartículas de Pb se formam, seria interessante estudar o efeito da concentração, na cinética de formação e crescimentos das nanopartículas de Pb, para uma mesma temperatura de tratamento térmico. Isso permitiria uma comparação mais direta do efeito da concentração relativa de PbO nas características estruturais das nanopartículas (tamanho, dispersão em tamanho, densidade numérica, etc.).

Seria esperado que para longos períodos de tratamento as nanopartículas continuassem crescendo a partir de um processo de *coarsening* (nanopartículas maiores crescem à custa da dissolução das menores). No entanto, no sistema aqui estudado esse comportamento não fica evidente. Um estudo com períodos de tratamento térmico maiores (onde as variações estruturais seriam maiores), realizado *ex situ*, poderia evidenciar com maior clareza se há a presença desse mecanismo.

As propriedades ópticas que os vidros com nanopartículas metálicas apresentam são de grande interesse. Uma caracterização óptica dos vidros traria informações relevantes das propriedades dos vidros chumbo-borato dopados com nanoestruturas metálicas de Pb. Até onde sabemos não existem resultados de estudos ópticos publicados para esses nanocompósitos.

Bibliografia

- [1] H. WANG, J. CUPPENS, et al., "Tuning of the size and the lattice parameter of ion-beam synthesized Pb nanoparticles embedded in Si," *J. Phys.*, vol. 45, 2012.
 - [2] C. Q. SUN, "Prog. Mater. Sci.," n. 54, pp. 179-307, 2009.
 - [3] C. Q. SUN, "Size dependence of nanostructures: Impact of bond order deficiency," *Progress in Solid State Chemistry*, n. 35, pp. 1-159, 2007.
 - [4] H. GLEITER, "Acta Mater.," pp. 48-81, 2000.
 - [5] G. KELLERMANN, A. GORGESKI, A. G. CRAIEVICH, L. A. MONTORO, "Determination of the melting and freezing temperatures of Pb nanoparticles embedded in PbO-B₂O₃-SnO₂ glass by using only the SAXS method," *J. Appl. Cryst.*, n. 48, pp. 520-527, 2015.
 - [6] F. GONELLA, P. MAZZOLDI, Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, Sand Diego, CA: Academic, 2000.
 - [7] D. ZIVANOVIC, et al., "The devitrification of PbO-B₂O₃-ZnO glass doped with Li₂O," *J. Serb. Chem. Soc.*, n. 65(12), pp. 891-898, 2000.
 - [8] H. DOWEIDAR, Y. B. SADDEEK, "Effect of La₂O₃ on the structure of lead borate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, n. 356, pp. 1452-1457, 2010.
 - [9] D. J. LIEBERG, R. J. SMID, C. G. BERGERON, "Microseparation in Lead Borate glasses," 1967.
 - [10] J. ZARZYCKI, F. NAUDIN, "A study of kinetics of the metastable phase separation in the PbO-B₂O₃ system by small-angle scattering of x-rays," *Phy. And Chemistry of Glasses*, vol. 8, n. 1, 1967.
 - [11] H. LIU, T. CHIN, S. YOUNG, *Mater. Chem. Phys.*, n. 50, p. 1, 1997.
 - [12] B. PURWASASMITA, T. KIMURA, "Effect of Glass Composition on Chemical Reaction between Lead Zirconate Titanate and Glasses," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, n. 108 (11), pp. 966-972, 2000.
 - [13] S. JANA, B. KARMAKAR, P. KUNDU, "Unusual visible absorption in high PbO lead
-

- borate glass,” *Material Science - Poland*, vol. 25, n. 4, 2007.
- [14] Y. CHENG, et al., “Structure and crystallization kinetics of PbO-B₂O₃ glasses,” *Science Direct, Ceramics International*, n. 33, pp. 1341-1347, 2007.
- [15] J. CERAM, “Society of Japan,” n. 108, pp. 966-972, 2000.
- [16] G. CAO, Y. WANG, "Nanostructures and Nanomaterials", Synthesis, Properties, and Applications, vol. 2, World Scientific, 2011.
- [17] P. MAZZOLDI, G. C. RIGHINI, *Insulating Materials for Optoelectronics*, Singapore: World Scientific, 1995.
- [18] R. F. HAGLUND Jr., *Handbook of optical properties II: optics of small particles, interfaces, and surfaces*, New York: R. E. Hummel and P. Wissmann, eds., CRC Press, 1997.
- [19] J. W. HAUS, N. KALYANIWALLA, R. INGUVA, M. BLOEMER, C. M. BOWDEN, *J. Opt. Soc. Am.B*, n. 6, p. 797, 1989.
- [20] L. GEN, P. HUAIHAI, et al., “Nonlinear optical properties of lead nanocrystals embedding glass induced by thermal treatment and femtosecond laser irradiation,” *Chemical Physics Letters*, vol. 516, pp. 186-191, 2011.
- [21] P. ZOLOTAVIN, P. GUYOT, “Meissner Effect in Colloidal Pb Nanoparticles,” *American Chemical Society*, vol. 4, n. 10, pp. 5599-5608, 2010.
- [22] G. PANOVA, A. A. NIKONOVA, et al., “Resistance and Magnetic Susceptibility of Superconducting Lead Embedded in Nanopores of Glass. Physics of the Solid State,” vol. 51, n. 11, p. 2225–2228, 2009.
- [23] A. GORGESKI, “Cinética de formação e crescimento de nanopartículas de Pb no vidro 52PbO-45B₂O₃-3SnO₂-3Pb,” UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, Dissertação de Mestrado, Julho 2013.
- [24] R. F. GELLER, E. N. BUNTING, *J. Res. natn. Bur. Stand.*, n. 18, p. 585, 1937.
- [25] A. GUINIER, G. FORNET, *Small-angle scattering of X-rays*, New York: Wiley, 1955.
- [26] O. GLATTER, O. KRATKY, *Small angle X-ray scattering*, London: Academic, 1982.
- [27] D. I. FEIGIN, L. A. SVERGUN, *Structure analysis by small-angle X-ray scattering*, New York and London: Plenum Press, 1987.
- [28] G. KELLERMANN, et al., “Setup for in situ WAXS/SAXS studies of the formation and growth of Bi nanodroplets and the melting of Bi nanocrystals using synchrotron
-

- radiation,” *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. Sec. B*, vol. 199, p. 112–116, 2003.
- [29] G. KELLERMANN, A. F. CRAIEVICH, L. C. BARBOSA, O. L. ALVES, “Nucleation and growth of CdTe_{1-x}S_x nanocrystals embedded in a borosilicate glass. Effects of sulfur content and two-step thermal annealing,” *J. of Non - Crys. Sol.*, Vols. 293-295, pp. 517-526, 2001.
- [30] G. KELLERMANN, et al., “Formation of an extended CoSi₂ thin nanohexagons array coherently buried in silicon single crystal,” *Applied Physics Letters*, vol. 100, n. 6, 2012.
- [31] G. KELLERMANN, A. CRAIEVICH, “Isothermal aggregation of Ag atoms in sodium borate glass,” *Phys. Rev. B*, vol. 70, 2004.
- [32] J. ZARZYCKI, *Glasses and the vitreous state*, Cambridge: Cambridge University Press, 1991.
- [33] K. F. KELTON, A. L. GREER, “Nucleation in Condensed Matter”, *Applications in Materials and Biology*, Amsterdam: Elsevier (Pergamon Materials Series), 2010.
- [34] A. SOMMERFELD, *Thermodynamics and statistical mechanics*, New York: Academic Press, 1964.
- [35] H. WANG, J. CUPPENS, et al., “Tuning of the size and the lattice parameter of ion-beam synthesized Pb nanoparticles embedded in Si,” n. Paper 81, 2012.
- [36] J. W. CHRISTIAN, *The theory of transformations in metals and alloys*, New York: Pergamon Press, 1975.
- [37] I. M. LIFSHITZ, V. V. SLYOZOV, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 19, p. 35–50, 1961.
- [38] C. Z. WAGNER, “Elektrochem,” vol. 4, p. 581–591, 1961.
- [39] A. GUINIER, *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, San Francisco: W.H. Freeman, 1963.
- [40] G. KELLERMANN, “Nanoagregados em matrizes vítreas”, Campinas: UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Tese de Doutorado, 2003.
- [41] C. L. P. OLIVEIRA, “Estudos de Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos por Sistemas Biológicos: Teoria e Aplicações,” Tese de Doutorado, Campinas - SP, 2005.
- [42] J. S. PEDERSEN, “Determination of Size Distributions from Small-Angle Scattering Data for Systems with Effective Hard-Sphere Interactions,” *J. Appl. Cryst.*, vol. 27, pp. 595-608, 1993.
-

- [43] J. S. PEDERSEN, "J. Appl. Cryst.," vol. 27, p. 595 608, 1994.
- [44] B. D. CULLITY, Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Series in Metallurgy and Materials, 1978.
- [45] A. GUINIER, X-ray Diffraction, San Francisco: W.H. Freeman, 1963.
- [46] H. BRUMBERGER, "Modern Aspects of small-angle x-ray scattering," 1993.
- [47] D. LAMAS, N. M. OLIVEIRA, G. KELLERMANN, A. F. CRAIEVICH, Técnicas de nanocaracterização, vol. 3, Coleção Nanociência e Nanotecnologia, Elsevier Editora Ltda, 2015.
- [48] S. HORIUCHI, Fundamentals of High-Resolution Transmission Electron Microscopy, North-Holland, 1994.
- [49] M. IONASHIRO, Fundamentos da Termogravimetria. Análise Térmica Diferencial. Calorimetria Exploratória Diferencial, São Paulo: Giz, 2005.
- [50] P. J. HAINES, Thermal Methods of Analysis - Principles, Applications and Problems, Glasgow: Champman & Hall, 1995.
- [51] P. J. HAINES, Thermal Analysis and Calorimetry, Farnham, UK: Royal Society of Chemistry, 2002.
- [52] L. A. BELLO-PÉREZ, M. G. M. MONTEALVO, E. G. ACEVEDO, "Almidón. Definición, estructura y propiedades. In: LAJOLO, F. M.; MENEZES, E. W., Carbohidratos em Alimentos Regionales Iberoamericanos," 2006.
- [53] M. BROWN, Introduction to Thermal Analysis, Nova Iorque: Chapman & Hall, 1988.
- [54] W. W. WENDLANDT, "Thermal Analysis," 3 ed., Nova Iorque, Wiley, 1985.
- [55] W. HEMMINGER, "Em Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers," Munique, Mathot, M.B.F., ed.; Hanser, 1994, pp. 18-45.
- [56] J. M. HUTCHINSON, "Physical ageing of Polymers," *Progress in Polymer Science*, vol. 20, pp. 703-760, 1995.
- [57] N. H. JAMES, "The physical ageing of amorphous and crystalline polymers," *Pure&Appl. Chern.*, vol. 67, n. 11, pp. 1855-1858, 1995.
- [58] I. M. HODGE, A. R. BERENS, "Macromolecules," vol. 15, pp. 762-770, 1982.
- [59] S. WOLFRAM, "Programa Mathematica".
-

- [60] A. HEINEMANN, "J. Appl. Cryst.," vol. 33, 2000.
- [61] A. F. CRAIEVICH, G. KELLERMANN, O. L. ALVES, L. C. BARBOSA, "Structure Characterization and Mechanism of Growth of PbTe Nanocrystals Embedded in a Silicate Glass," *Phys. Rev. Letters*, vol. 89, 2002.
- [62] J. SCHMELZER, J. MÖLLER, "Evolution of the cluster size-distribution function for Ostwald ripening in viscoelastic media," *Phase Transitions*, vol. 38, pp. 261-272, 1992.
- [63] J. SCHMELZER, I. GUTZOW, R. PASCOVA, "Journal of Crystal Growth," vol. 104, p. 505-520, 1990.
- [64] C. RÜSSEL, "Chem. Matter," vol. 17, pp. 5843-5847, 2005.
- [65] R. P. F. ALMEIDA, C. BOCKER, C. RÜSSEL, *Chem. Matter.*, vol. 20, pp. 5916-5921, 2008.
- [66] G. KELLERMANN, et al., "Isothermal aggregation of Bi atoms embedded in a soda borate glass: Coarsening of liquid nanodroplets and atomic diffusion", *Physics Review B*, vol. 67, 2003.
- [67] T. UEKI, Y. HIRAGI, et al., *Biophysical Chemistry*, n. 23 (1985), pp. 115-24.
-